

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, В.В. Лебедєв

**ТЕОРІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
І ВИПРОБУВАННЯ ПЛАСТМАС,
КЛЕЇВ ТА ГЕРМЕТИКІВ**

Навчальний посібник

Затверджено
редакційно-видавничою
радою НТУ «ХПІ»,
протокол № 2 від 01.12.15

Харків НТУ «ХПІ» 2015

УДК 678:541.64:543

P12

ББК 24.7

Рецензенти:

О.Л. Шагін, д-р техн. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки,
Харківський державний технічний університет будівництва і архітектури
(ХДТУБА);

Е.Б. Хоботова, д-р хім. наук, професор,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет
(ХНАДУ)

Підгорна, Л. П. та ін.

P12 Теорія та методи дослідження і випробування пластмас, клеїв та герметиків: навч. посібник / Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, В.В. Лебедєв – Харків : НТУ “ХП”, 2015. – 276 с.

ISBN

У навчальному посібнику відображені найбільш поширені і вживані методи аналізу полімерної сировини, стандартні випробування пластмас і виробів з них, клеїв та герметиків, методи аналізу, які найчастіше використовуються в центральних заводських лабораторіях, а також сучасні фізико-хімічні методи досліджень полімерів, які використовуються в науково-дослідних інститутах. Указано діючі Держстандарти та іноземні стандарти на різні методи аналізів і випробувань пластмас та виробів, клеїв та герметиків.

Призначено для студентів спеціальностей 7.005130108 «Хімічні технології високомолекулярних сполук» та 7.05130107 «Хімічні технології переробки полімерних та композитних матеріалів».

Іл. 83. Табл. 27. Бібліогр.: 31 назв.

ББК 24.7

ISBN

© Підгорна Л.П., Черкашина Г.М.,
Лебедєв В.В., 2015 р.
© НТУ “ХП”, 2015 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ПЛАСТМАС	9
1.1. Організація контролю якості полімерних матеріалів і виробів на підприємствах	9
1.2. Випускні й товарні форми пластмас	9
1.3. Відбір і приготування проб для вхідного контролю сировини	10
1.4. Технологічні властивості пластмас	12
1.4.1 Властивості вихідних полімерних матеріалів	12
1.4.1.1 Об'ємні характеристики порошкоподібного й гранульованого полімерного матеріалу	12
1.4.1.2 Ступінь дисперсності та однорідності (гранулометричний склад)	14
1.4.1.3 Методи визначення густини полімерних матеріалів	15
1.4.1.4 Вплив об'ємних характеристик і гранулометричного складу на перероблюваність полімерів і властивості виробів	17
1.4.1.5 Визначення вмісту вологи і летючих речовин у полімері	19
1.4.1.6 Визначення водопоглинання пластмас	23
1.4.1.7 Визначення зольності полімерів	23
1.4.2 В'язкопластичні властивості полімерів	24
1.4.3 Деструкція і термостабільність полімерів	29
1.4.4 Теплофізичні властивості пластмас	29
1.4.5 Визначення кінетики й ступеня затверднення реактопластів	33
1.4.6 Визначення усадки	34
1.5. Температурні характеристики пластмас	35
1.6. Горючість пластмас	42
1.7. Механічні випробування пластмас	49
1.8. Випробування полімерних плівок	62
1.9. Визначення пласкоеластичних властивостей еластомерів і гум	68

1.10. Визначення стійкості пластмас до дії хімічних середовищ	70
1.11. Прискорені випробування полімерних матеріалів на корозійну агресивність	72
1.12. Електричні і електростатичні властивості полімерів	74
1.13. Акустичні властивості пластмас	79
1.14. Ультразвукова дефектоскопія	82
1.15. Систематична ідентифікація полімерів	83
1.16. Ідентифікація каучуків і гум	110
Контрольні запитання	115
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ	117
2.1. Термічний аналіз полімерів	117
2.2. Фізичні і фізико-хімічні методи дослідження полімерів	122
2.2.1 Дослідження полімерів методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧС)	122
2.2.2 Дослідження полімерів методом ультрафіолетової спектроскопії (УФС)	125
2.2.3 Дослідження полімерів хроматографічними методами	127
2.2.4 Дослідження полімерів методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР)	131
2.2.5 Дослідження полімерів методом спинові мітки і методом спинового зонда	133
2.2.6 Дослідження полімерів методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР)	133
2.2.7 Мас-спектроскопія полімерів	135
2.2.8 Рентгеноспектральний і рентгеноструктурний аналіз полімерів	135
2.3. Електрохімічні методи аналізу полімерів	139
2.3.1 Полярографічний аналіз	139
2.3.2 Потенціометричний аналіз	141
Контрольні запитання	142

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ І ДОСЛІДЖЕНЬ КЛЕЇВ	143
3.1. Показники складу клеїв.....	143
3.1.1 Зовнішній вигляд.....	143
3.1.2 Густина.....	143
3.1.3 Масова частка летких, нелетких, твердих і плівкоутворюючих речовин.....	145
3.1.4 Масова частка води.....	148
3.1.5 Водневий показник (pH).....	148
3.1.6 Показник в'язкості.....	148
3.2. Показники технологічності.....	151
3.2.1 Показник плинності розтопу.....	152
3.2.2 Життєздатність клею.....	152
3.2.3 Модуль зсуву в клейовому шарі	152
3.2.4 Твердість затвердненого клею	Ошибка! Закладка не определена.
3.2.5 Ударна в'язкість затвердненого клею	156
3.2.6 Усадка	158
3.2.7 Водопоглинання	156
3.3. Показники призначення	158
3.3.1 Міцнісні показники клейового з'єднання	158
3.3.1.1 Міцність при відшаруванні.	163
3.3.1.2 Міцність при зсуві	168
3.3.1.3 Міцність при відриві	171
3.3.1.4 Міцність при сколюванні.....	172
3.3.1.5 Міцність при розколюванні	174
3.3.1.6 Міцність при нерівномірному відриві.....	175
3.3.1.7 Повзучість (деформація повзучості)	177
3.3.1.8 Методи неруйнівного контролю якості клейових з'єднань	177
3.3.1.9 Методи оцінки адгезії	179
3.4. Експлуатаційні показники клейового шва.....	183
3.4.1 Показник заломлення.....	183

3.4.2	<i>Визначення теплостійкості та морозостійкості</i>	
	<i>клеювого з'єднання</i>	188
3.4.3	<i>Еластичність клейової плівки при вигині</i>	190
3.5.	<i>Показники надійності й довговічності</i>	193
3.5.1	<i>Корозійна агресивність</i>	193
3.5.2	<i>Утомлювана міцність (витривалість при зсуві)</i>	198
3.5.3	<i>Довготривала міцність при зсуві</i>	199
3.5.4	<i>Водостійкість</i>	199
3.5.5	<i>Стійкість затверднених клеїв</i>	
	<i>до різних агресивних середовищ</i>	201
3.5.6	<i>Атмосферостійкість</i>	201
3.5.7	<i>Грибостійкість</i>	208
3.6.	<i>Горючість</i>	213
3.6.1	<i>Класифікація речовин за горючістю</i>	213
3.6.2	<i>Визначення групи негорючих клейових матеріалів</i>	213
3.6.3	<i>Визначення групи важкогорючих і горючих</i>	
	<i>твердих речовин і матеріалів</i>	217
3.6.4	<i>Визначення температури спалаху</i>	220
3.6.5	<i>Визначення температури спалахування</i>	223
3.6.6	<i>Температура самоспалахування</i>	226
	<i>Контрольні запитання</i>	230
	РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ГЕРМЕТИКІВ	231
4.1.	<i>Загальні положення</i>	231
4.2.	<i>Методи випробування герметиків, що вулканізуються, і герметиків,</i>	
	<i>що висихають</i>	231
4.3.	<i>Методи випробувань герметиків, що не висихають</i>	250
	<i>Контрольні запитання</i>	273
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	274

ВСТУП

З розширенням області вживання полімерів і пластмас пов'язано збільшення їх виробництва, і поліпшення якості. Пластичні маси, що випускаються, за якісними і техніко-економічними показниками повинні відповідати світовим стандартам. Невід'ємною частиною виробничого процесу сучасного хімічного виробництва є технічний аналіз, який включає визначення хімічних і фізичних властивостей сировини, допоміжних матеріалів і готової продукції, а також здійснення постадійного контролю технологічного процесу виробництва. Аналіз полімерів у порівнянні з аналізом звичних низькомолекулярних органічних і неорганічних речовин має свою специфіку, обумовлену головним чином великим розміром макромолекул, а також неоднорідністю полімерів з молекулярних мас і особливістю будови макромолекул (розгалуженістю, неоднорідністю розташування мономерних ланок в ланцюзі, стереорегулярністю та ін.).

Для аналізу полімерів, окрім хімічних методів, використовуються фізико-хімічні і фізичні методи: електрометрії, спектрофотометричні, ІЧ-спектроскопія, ЯМР, хроматографія та ін. Деякі методи розроблені спеціально для вивчення полімерів.

Хіміку-полімерщику необхідні знання основ різних фізико-хімічних методів та їх можливостей для найбільш ефективного застосування при виробництві та переробці полімерів.

Пропонований посібник призначений для студентів спеціальностей «Хімічні технології високомолекулярних сполук» і «Хімічні технології переробки полімерних та композиційних матеріалів». У ньому поставлена мета: ознайомити студентів з найбільш поширеними і вживаними методами аналізу полімерної сировини, проведенням стандартних випробувань пластмас і виробів з них, які використовуються в заводських лабораторіях, проведенням

сучасних фізико-хімічних досліджень полімерів. Зазначено діючі Держстандарту на різні методи аналізів і випробувань пластмас і виробів.

Посібник складається з чотирьох розділів. У першому розділі посібника розглядаються технологічні, механічні, теплофізичні, електричні та інші методи випробування пластмас, особливості проведення ідентифікації полімерів.

Другий розділ роботи включає опис в простій та доходливій формі основних методів дослідження полімерів: ІЧ- і УФ-спектроскопію, диференціально-термічний аналіз, полярографію, хроматографію, метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР), електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), мас-спектроскопії та ін.

У третьому та четвертому розділах посібника описані основні методи аналізу полімерних клеїв і герметиків.

Вивчаючи даний навчальний посібник, студенти одержать навички самостійного проведення найтипівіших аналізів і випробувань пластмас, засвоять теоретичні основи і вивчать апаратурне оформлення основних методів випробувань і досліджень пластмас, клеїв і герметиків.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ПЛАСТМАС

1.1. Організація контролю якості полімерних матеріалів і виробів на підприємствах

На промислових підприємствах існують такі види контролю [1]:

- 1) вхідний – контроль сировини, комплектуючих виробів і готової продукції, що надходять з інших підприємств або підрозділів виробництва;
- 2) контроль технологічного процесу – перевірка відповідності показників технологічного процесу вимогам, встановленим нормативно-технічною документацією;
- 3) операційний – контроль продукції і технологічного процесу після завершення окремої виробничої операції;
- 4) інспекційний – вибірковий контроль продукції і технологічного процесу;
- 5) активний – контроль продукції і технологічного процесу вимірювальними приладами, вбудованими в технологічне устаткування.

1.2. Випускні й товарні форми пластмас

Полімерні матеріали, що випускаються промисловістю, підрозділяють на *сировинні* та *виробничі*. До сировинних належать сипкі матеріали у вигляді гранул, крихти, порошоків, а також волокнисти та прес-маси, а до виробничих – плівки, листи, пластини, плити, блоки, заготовки і таке інше.

Більшість полімерних композицій виготовляють у вигляді гранул і порошоків. Для переробки термопластів найбільш зручні гранули. *Гранульований* матеріал – це сипкий зернистий продукт, що складається з однорідних за розміром і формою частинок у вигляді циліндра, кулі, чечевиці, куба, прямокутної пластини розміром 2–6 мм.

Порошки – це сипкі матеріали з частинками неправильної форми і розміром до 2 мм. Термопласти в порошкоподібному вигляді переробляють тільки в тому випадку, якщо в процесі гранулювання через деструкцію погіршуються їх властивості.

При вторинному використанні пластмас відходи дроблять та отримують матеріал у вигляді *крихти*.

При просоченні волокнистого наповнювача (скловолокно, бавовняні очоси, кварцеве волокно), тканини або паперу емульсіями та розчинами термореактивних смол отримують *волокнити, препреги і премікси*. Попереднє просочення забезпечує більш повне змочування наповнювача зв'язним, а отже, і досягнення вищих експлуатаційних властивостей в затвердненому зв'язному. *Волокнити* – це матеріали невизначеної форми у вигляді шматків, плівок, стрічок. *Препреги* – це суміш термореактивного зв'язного і волокнистого наповнювача, яка випускається у вигляді листів, матів, жгутів та лент. При цьому проводиться, як правило, часткове затверднення зв'язного шляхом термообробки. *Премікси* – це суміш термореактивного зв'язного, наповнювачів та інших компонентів. Премікси вміщують 20–50 % мас. зв'язного, 50–80 % мас. наповнювачів (в тому числі 5–30 % мас. волокнистого наповнювача і 45–50 % мас. порошкоподібних наповнювачів, таких як крейда, доломіт, каолін, тальк, кварц, скло, глинозем, гідроксид алюмінію), 1,5–3 % мас. мастил, 2–4 % мас. барвника. Премікси випускають у вигляді тістоподібної маси, розфасованої в заготовки.

1.3. Відбір і приготування проб для вхідного контролю сировини

Полімерні матеріали на заводі-виготівнику упаковують в багатошарові паперові (не менше чотирьох шарів) або поліетиленові та поліпропиленові (одно- і багатошарові) мішки, паперові мішки можуть бути з внутрішнім поліетиленовою вкладкою або покриттям. Маса мішка не повинна перевищувати 25–30 кг. Як тара для зберігання і перевезення полімерних матеріалів можуть використовуватися контейнери, цистерни, оцинковані або алюмінієві фляги. До кожного тарного місця прикріплюють бирку або етикетку, в якій мають бути вказані: назва заводу-виготівника або його товарний знак, назва продукту, номер партії, маса нетто і брутто, дата виготовлення, позначення стандарту. У стандарті (ГОСТ або ТУ) указується гарантійний термін зберігання речовини.

Технічні продукти, як правило, не бувають однорідними. Відбір проби і правильна її підготовка для аналізу мають важливе значення. Невелику кількість речовини, узятую для аналізу із загальної маси, яка відповідає серед-

ньому складу всього випробовуваного продукту, називають *середньою пробою*.

При проведенні контролю сировини відбирають первинні проби від 10 % одиниць упаковки, але не менше, ніж від трьох одиниць. Якщо отримано незадовільні результати випробувань хоч би по одному з показників, то проводять повторні випробування за всіма показниками із знов відібраної проби від подвоєного числа одиниць упаковки. При отриманні незадовільних результатів повторних випробувань хоч би по одному показнику всю партію продукту бракують.

Проби сировини у вигляді порошку, гранул, пасти відбирають у рівній кількості з різних місць тари – верхнього, середнього й нижнього шарів матеріалу за допомогою щупа (спеціальне пристосування у вигляді металевого жолоба, загостреного внизу, з рукояткою для угвинчування в масу матеріалу. Шматки і волокнити відбирають уручну. Відібрані разові проби сполучають і перемішують, при необхідності подрібнюють. Первинна середня проба може мати достатньо велику масу, тоді як для аналізу потрібна невелика кількість. Тому далі проводять так зване скорочення методом квартування: пробу насипають на рівну поверхню у вигляді конуса, потім у вершину конуса вставляють вертикально тонку дерев'яну дощечку і повертають її навколо осі конуса, перетворюючи конус на диск. Далі диск піддають квартуванню: розтинають взаємно перпендикулярними борознами на чотири однакові сектори, видаляють два протилежні сектори, два сектори, що залишилися, перемішують. Повторюють операцію квартування, поки залишиться маса, відповідна стандарту. Таким чином отримують загальну пробу, яку поміщають у суху металеву або скляну банку з кришкою або в поліетиленовий пакет і забезпечують етикеткою.

Лабораторні проби відбирають із загальної проби способом вичерпування. Перед випробуванням проби кондиціонують, тобто витримують при певній температурі та відносній вологості повітря в приміщенні або спеціальній камері.

Середню пробу рідини беруть спеціальними пробовідбірниками. Якщо рідина однорідна, то досить зачерпнути необхідну кількість в будь-якому місці ємкості, якщо ж рідина неоднорідна (осад, муть), середню пробу складають з проб, відібраних на різних рівнях рідини.

При контролі технологічного процесу в апараті відбір проб здійснюють через вентиля або спеціально встановлені крани. Пробу рідини, що тече по трубопроводу, відбирають через пробовідбірний кран спеціальної конструкції, яка дозволяє відбирати проби в різних шарах рідини.

1.4. Технологічні властивості пластмас

Це властивості полімерів, що визначають процеси технологічної підготовки, виробництва полімерів і виготовлення виробів. До них належать:

1) властивості початкових полімерних матеріалів (об'ємні характеристики, гранулометричний склад, щільність, зміст вологи і летючих речовин, зольність та ін.);

2) в'язкопластичні властивості полімерів (показник текучості розплаву для термопластів (ПТР), текучість реактопластів за Рашигом, характеристики реактопластів, що визначаються на пластометрі Канавца, показники в'язкості, оцінка якості формування стандартного стаканчика та ін.);

3) стійкість полімерів до термоокислювальної деструкції, гідролітичної і механічної деструкції);

4) теплофізичні властивості;

5) показники кінетики затверднення реактопластів;

6) деякі властивості затвердненого матеріалу у виробі (лінійна й об'ємна усадка та ін.) [1–5].

1.4.1 Властивості вихідних полімерних матеріалів

1.4.1.1 Об'ємні характеристики порошкоподібного й гранульованого полімерного матеріалу

До об'ємних характеристик належать: насипна густина, питомий об'єм, коефіцієнт ущільнення, сипкість [1,2].

За їх допомогою контролюють однорідність різних партій сировини, розраховують завантажувальні камери й порожнини перероблювального устаткування, об'єми ємкостей для зберігання і транспортування сировини.

Насипна густина та питомий об'єм виражаються відповідно масою одиниці об'єму, г/см³ або кг/м³ та об'ємом одиниці маси, м³/кг, вільно насипаного матеріалу. Визначаються за допомогою воронки спеціальної конструкції або вимірювального циліндра з поршнем (ГОСТ 11035-64).

Насипну густину матеріалів, що просипаються через воронку спеціальної конструкції, визначають як відношення маси матеріалу, яка заповнює мірний циліндричний стакан, до місткості цього стакану (місткість 100 см³, внутрішній діаметр 45 мм, діаметр нижнього отвору воронки 35 мм).

Насипну густину матеріалів, які не просипаються через воронку, визначають як відношення маси матеріалу, що заповнює мірний циліндр під тиском вільно встановленого поршня, до займаного нею об'єму циліндра (місткість циліндра 1000 см³, внутрішній діаметр 90 мм, маса поршня 2300 г).

$$X = (m_2 - m_1)/V;$$

$$Y = V/(m_2 - m_1),$$

де X – насипна густина, кг/м³; Y – питомий об'єм, м³/кг; m_2 – сумарна маса проби й вимірювального циліндра, кг; m_1 – маса вимірювального циліндра, кг; V – об'єм вимірювального циліндра, м³.

При визначенні *насипної густини після утряски* пробу в мірному стакані струшують на спеціальному підтрушувачі з частотою 4–5 Гц і амплітудою 1,5–2 мм, поки не припиниться візуально спостережуване зменшення об'єму матеріалу (15 хв).

Коефіцієнт ущільнення характеризує зміну об'єму формованої маси, що відбувається в процесі її формування, і є відношенням густини матеріалу у відформованому вигляді ρ , кг/м³, до насипної густини полімеру X , кг/м³, (ГОСТ 11234-81):

$$K_{\text{ущ}} = \rho/X.$$

Щільність відформованого виробу визначають методом гідростатичного зважування (ГОСТ 15139-69).

Сипкість характеризується здатністю полімерного матеріалу рівномірно витікати через отвір заданого діаметру. На сипкість істотно впливають щільність, вологість, гранулометричний склад, форма частинок, величина внутрішнього тертя в матеріалі, величина електростатичного заряду. Порошкоподібні та гранульовані матеріали, що мають погану сипкість, при зберіганні швидко злежуються і зависають на стінках бункерів перероблюва-

льного устаткування, внаслідок чого порушується рівномірність його живлення. Визначається сипкість такими показниками: часом висипання матеріалу, швидкістю витікання матеріалу, кутом природного укосу, кутом зсипання.

Час висипання матеріалу, с, і швидкість витікання, г/с, визначаються на приладі у вигляді стандартної конусної воронки із заслінкою, кут конусності воронки 60° , діаметр циліндричного отвору 10 мм для порошкоподібних матеріалів і 25 мм – для гранульованих матеріалів. Сипкість x_1 , г/с, підраховують за формулою

$$x_1 = m/t,$$

де m – маса наважки; t – час висипання наважки.

Кут природного укосу – кут між твірною конуса, що створюється вільно насипаним у вигляді гори матеріалом (об'ємом 2 л) і основою цього конуса. Чим вище сипучість матеріалу, тим менше кут природного укосу. Кут природного укосу у порошкоподібних і гранульованих полімерних матеріалах становить, як правило, від 30° до 50° .

Порожнистий циліндр діаметром 100 мм і заввишки 300 мм встановлюють на підставку, сумістивши його з колом 100 мм, засипають в нього 2 л полімерного матеріалу і точно вертикально піднімають циліндр. Розсипаючись, матеріал набуває форми, близької до конічної. Фіксують висоту конуса h_k . Діаметр основи конуса d визначають за допомогою концентричних кіл.

Значення кута природного укосу α обчислюють за формулою

$$\alpha = \arctg(2h_k/d).$$

Кут зсипання – кут між горизонтальною поверхнею і похилою площиною, досягши якого верхній шар матеріалу, що знаходиться на похилій площині, починає зсипатися вниз.

1.4.1.2 Ступінь дисперсності та однорідності (гранулометричний склад)

Гранулометричний (фракційний) склад полімерних матеріалів характеризується розміром окремих частинок і змістом частинок різних розмірів (фракцій), що виражається в % до загальної маси матеріалу [1]. Однорід-

ність порошку характеризується різницею розмірів окремих частинок. Чим менше різниця, тим однорідніший матеріал і найбільш придатний для переробки його у виробі. Від ступеня дисперсності й однорідності полімерного матеріалу залежать питомий об'єм, сипучість і фізико-механічні показники.

Ступінь дисперсності визначається такими методами: ситовим, седиментаційним, мікроскопічним:

Ситовий аналіз полягає в розділенні проби матеріалу по фракціях шляхом просівання через набір сит з різними комірками й визначенні залишку на кожному ситі (для частинок розміром 0,06–10 мм):

$$\omega = m \cdot 100 / m_1,$$

де ω – масова частка залишку матеріалу на ситі, %; m – маса залишку матеріалу на ситі, г; m_1 – маса взятого для просіювання порошку, г.

Седиментаційний метод засновано на розділенні матеріалу на фракції за швидкостями падіння частинок у рідкому або газовому середовищі під дією сили тяжіння, що залежить від розміру зважених частинок і щільності дисперсійного середовища. Швидкість осідання частинок визначається за зміною оптичної густини суспензії (використовується колориметр – нефелометр типу ФЕК Н-57). Метод застосовується для матеріалів з розміром частинок 5–50 мкм.

Мікроскопічний метод засновано на вимірюванні частинок під мікроскопом. Він застосовується для матеріалів з розміром частинок 1–50 мкм.

1.4.1.3 Методи визначення густини полімерних матеріалів

Існують такі методи визначення густини полімерних матеріалів і виробів (ГОСТ 15139-69): гідростатичний, пікнометричний, флотаційний, метод градієнтної колонки, експрес-метод.

Гідростатичний метод застосовується для вимірювання густини зразка полімеру об'ємом не менше 1 см³. Зважений на повітрі зразок прикріплюють тонким дротом до коромисла аналітичних терезів, занурюють у стакан з дистильованою водою або спиртом, установленим на спеціальній підставці, що не торкається чашки терезів, і зважують. Потім зважують дріт без зразка при тому ж рівні занурення.

Густину полімеру обчислюють за формулою

$$\rho = m \rho_0 / \{m - (m_1 - m_2)\},$$

де m – маса зразка на повітрі, г; m_1 – маса зразка з дротом у воді, г; m_2 – маса дроту, зануреного у воду або спирт, г; ρ_0 – густина води або спирту при 20 °С.

Пікнометричний метод передбачає застосування широкогорлого пікнометра з дистильованою водою. Зважений сухий пікнометр заповнюють до верху водою, закривають скляною пробкою з капіляром і занурюють у водяну баню з температурою 20 °С на 30 хв. Потім точно встановлюють рівень води в пікнометрі по мітці, видаляючи воду з капіляра за допомогою фільтрувального паперу, закривають пікнометр пробкою і зважують. Виливають воду з пікнометра, висушують його, охолоджують в ексікаторі і поміщають в нього декілька шматочків полімеру. Закривають пробкою і зважують. Доливають воду до верху, збовтуючи періодично вміст для видалення бульбашок повітря, що пристали до стінок, закривають пробкою і занурюють на 30 хв у водяну баню з температурою 20 °С. Встановлюють рівень води в пікнометрі по мітці і зважують.

Густина полімеру визначається за формулою

$$\rho = (m_2 - m_0) / \{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)\},$$

де m_2 – маса пікнометра з полімером, г; m_0 – маса пікнометра, г; m_1 – маса пікнометра з водою, г; m_3 – маса пікнометра з водою і полімером, г.

Якщо полімер має густину менше 1000 кг/м³, як середовище застосовують суміш етанолу з тетрахлоридом вуглецю.

Флотаційний метод засновано на порівнянні густини зразка з густиною робочої рідини (суміш етилового спирту і води) у момент переходу зразка в завислий стан. Метод придатний для аналізу полімерів з густиною менше 1000 кг/м³. Зразок полімеру у вигляді гранул або виробу поміщають у водний розчин етилового спирту щільністю 910 кг/м³ і додають порціями з мікробюретки воду, поки зразок не підніметься не менше, ніж на 1 см нижче за меніск розчину. Відзначають кількість доданої води в мл. Густина полімеру визначають за допомогою градуйованого графіка (густина – кіль-

кість доданої води в мл), побудованого заздалегідь за відомими даними спеціальної таблиці, що додається до ГОСТ 15139-69).

В експрес-методі зразок полімеру поміщають поперемінно в ємності з розчинами відомої густини (водно-спиртові розчини, водні розчини хлориду цинку, йодиду калія, тіосульфату калія або інших солей). За густину зразка приймають густину такого розчину, в якому зразок плаває, не опускаючись на дно і не спливаючи на поверхню. Скляні посудини мають ширину горла 65–80 мм.

Метод градієнтної колонки (ГОСТ 15139-69) заснований на порівнянні глибини занурення випробовуваного зразка полімеру й еталонів густини (скляних поплавців) в посудині у вигляді трубки з розчином, змінної за висотою густини (градієнтна колонка). Як робочі рідини з різною густиною використовуються метиловий, етиловий, бензиловий спирти, чотирихлористий вуглець, розчини солей та ін., а також системи на основі цих рідин. Досліджуються зразки полімерів у вигляді плівок, волокон, формованих виробів розмірами не більше 5 мм. Густина зразка визначається шляхом інтерполяції значень густин двох еталонних поплавців, між якими розташований зразок, г/см^3 :

$$\rho = \rho_1 + (H - H_1)(\rho_2 - \rho_1)/(H_2 - H_1),$$

де ρ_1 і ρ_2 – густина обох еталонних поплавців (у порядку зростання), г/см^3 ; H – глибина занурення зразка полімеру, мм; H_1 і H_2 – глибина занурення обох еталонних поплавців, мм.

1.4.1.4. Вплив об'ємних характеристик і гранулометричного складу на перероблюваність полімерів і властивості виробів

У процесі переробки полімерних матеріалів з малою насипною густиною і великим коефіцієнтом ущільнення виникає необхідність у використанні більшого об'єму завантажувальної камери литтєвої машини, збільшення ходу рухомої плити і часу формування, що призводить до зниження продуктивності та зростання питомих енерговитрат перероблювального устаткування [3].

Крім того, в сировині з малою насипною густиною міститься, як правило, велика кількість повітря, що погіршує теплопровідність матеріалу, а

отже, збільшується час розігрівання і пластикації матеріалу, збільшуються енерговитрати. У виробках при цьому можуть утворюватися міхури, пори, раковини, сріблястість та ін. дефекти.

Тому порошкоподібні або волокнисті матеріали з низькою насипною густиною (200–400 кг/м³) доцільно ущільнювати шляхом пресування (з нагрівом або без нього), спікання без тиску, застосовуючи валкові пристрої і встановлюючи в бункері машини черв'ячні ущільнювачі.

Порошкоподібні та гранульовані полімерні матеріали, що мають погану сипучість, при зберіганні швидко злежуються і зависають на стінках бункерів перероблювального устаткування, внаслідок чого порушується рівномірність його живлення, коливається продуктивність. Отримані при екструзії профільні вироби мають різнотовщинність у поздовжньому перетині, шорстку поверхню, а у плівок утворюються складки або відбувається розрив полотна.

Сипучість полімерів підвищують шляхом підсушки і попереднього підігріву матеріалу. Для попередження злежуваності матеріалу використовують завантажувальні пристрої спеціальних конструкцій, в яких передбачено аерування або перемішування матеріалу.

При переробці полімерів слід віддавати перевагу монодисперсним матеріалам (з вузьким фракційним розподілом частинок). Неоднорідність гранулометричного складу полімеру призводить до непостійності його насипної густини і сипучості, що впливає на точність і тривалість дозування при переробці полімеру, а отже, і на стабільність розмірів отримуваних виробів.

Із зменшенням розміру частинок істотно зростають міцні показники пресових виробів та їх густина, зменшується усадка. Підвищений вміст у прес-порошку пилоподібної фракції спричиняє появу на поверхні виробів шорсткості у вигляді дрібного висипу.

Якщо при переробці полімеру екструзією розміри частинок більші за глибину нарізки черв'яка в зоні завантаження, то частинки полімеру погано захоплюються черв'яком, що призводить до зменшення пластикаційної продуктивності машини.

При кожному способі переробки полімерів оптимальний розмір частинок вибирається залежно від типу устаткування і виду полімеру. Якщо гра-

нулометричний склад матеріалу не відповідає вимогам, необхідно провести його фракціонування.

1.4.1.5 Визначення вмісту води і летючих речовин у полімері

Вміст води в сировині – один з важливих показників якості сировини. Наявність води понад норму є причиною браку виробів, а також веде до збільшення часу витримки при переробці. Існує декілька методів визначення вмісту води і летючих речовин у полімерних матеріалах (ГОСТ 11736-78), [1,2,4]. Вибір методу визначення залежить від властивостей аналізованого полімеру. У полімерах, стійких до підвищеної температури, воду визначають висушуванням до постійної маси. У різних органічних і неорганічних сполуках швидко й точно можна визначити вміст води методом Фішера. У смолах і прес-порошках, що містять більше 10 % води, вміст води можна визначати методом Діна і Старка.

Визначення води *висушуванням* засноване на втраті маси випробовуваного полімеру після нагрівання і витримки його при певній температурі в бюксі у термошафі. Для кожного полімеру режим витримки передбачений в нормативно-технічній документації. Якщо два послідовні зважування після висушування протягом 30 хв дають різницю, що не перевищує 0,0005 г, то маса полімеру вважається за постійну. Цим методом зазвичай визначають кристалізаційну й гігроскопічну воду, а також одночасно і вміст летючих речовин, %

$$x = (m_1 - m_2) / (m_1 - m) \cdot 100,$$

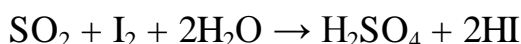
де x – вміст води і летючих речовин в полімері %; m_1 і m_2 – маса бюкси з наважкою до і після сушки, г; m – маса бюкси, г.

Метод простий, але його недолік – велика довготривалість висушування.

Більш прискорений метод визначення води – висушування при опромінюванні *інфрачервоними променями*. Цей метод вимагає в 20–40 разів менше часу. Використовується для випробувань інфрачервона лампа потужністю 500 Вт. Тривалість випробувань добирається емпірично (кожна операція сушки становить 3–10 хв). Також встановлюється відстань лампи від речовини. Полімер поміщають у чашку Петрі або у фарфорову чашку.

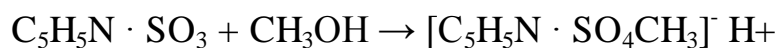
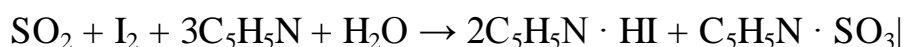
Процес опромінювання та охолодження проби полімеру повторюють до досягнення постійної маси.

Визначення вологи за допомогою реактиву Фішера використовують у тих випадках, коли застосування інших методів утруднене або неможливе. Метод заснований на електролітичному титруванні розчину точної наважки випробовуваної речовини (наважки полімеру в метанолі) реактивом Фішера, що є розчином діоксиду сірки, йоду і піридину в метанолі. Титрування засноване на реакції окислення оксиду сірки (IV) йодом у присутності води:



Ця реакція оборотна і тому не може бути використана для кількісних визначень. Щоб зв'язати йодистоводневу кислоту, що виділилася, а також знизити летючість оксиду сірки, реакцію проводять у присутності піридину як дуже слабкого лугу.

Реакція з водою протікає стехіометрично за рівнянням



Кінець титрування визначають візуально – за зміною забарвлення розчину від жовтого до червоно-коричневого (поява в розчині елементарного йоду) або електрохімічно – за допомогою титрування потенціометром.

Цим методом визначається тільки вміст вологи (без летючих речовин).

Метод Діна й Старка (метод азеотропної дистиляції) засновано на відгоні води з суміші досліджуваного полімеру з безводним розчинником (толуолом, бензолом, бензином), що створює азеотропну суміш з водою при кип'ятінні. Волога виділяється у вигляді азеотропа і збирається в приймачі-уловлювачі Діна й Старка, де після годинного відстоювання вимірюється її об'єм (рис. 1.1).

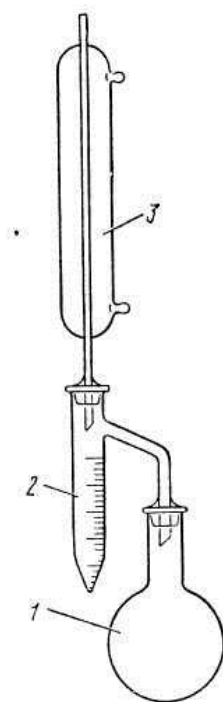


Рисунок 1.1 – Прилад для визначення вмісту води за методом Діна і Старка:

1 – колба з полімером; 2 – приймач-уловлювач Діна і Старка;

3 – водяний холодильник

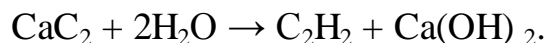
Масову частку води x обчислюють за формулою, %:

$$x = V \cdot 100 / m,$$

де V – об'єм води в приймачі-уловлювачі Діна-Старка, мл; m – наважка полімеру, г.

Цим методом також визначається тільки вміст вологи, без летючих речовин.

Визначення вологості карбідним методом засноване на взаємодії вологи полімеру з карбідом кальцію та виділенням еквівалентної кількості ацетилену:

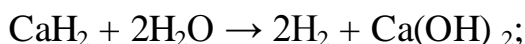


Ацетилен, що виділяється, збирають у вимірювальну посудину і за об'ємом газу, приведену до нормальних умов, визначають вміст води в полімері, %:

$$[\text{H}_2\text{O}] = V \cdot 100 / 667,8m = 0,1497V/m,$$

де V – об'єм ацетилену, мл; m – наважка зразка, г; 667,8 – об'єм ацетилену, виділеного з 1 грама води при 20 °С і нормальному атмосферному тиску.

Визначення вологості полімеру гідридним методом засноване на реакції взаємодії води з полімеру з гідридом кальцію і вимірюванні об'єму водню, що виділяється:



$$[\text{H}_2\text{O}] = \{ V \cdot 273,2(p - p_1) \cdot 0,000804 \cdot 100 \} / \{ 760(273,2 + t) m \},$$

де V – об'єм виділеного водню при температурі й тиску під час аналізу, мл; p – атмосферний тиск під час аналізу; p_1 – тиск пари над водою при температурі аналізу; t – температура під час випробування, °С; m – наважка зразка, г; 0,000804 – коефіцієнт для перерахунку об'єму водню, мл, приведенного до 0 °С й атмосферного тиску, на масу води, г.

У поліамідів вологість визначають манометричним методом, який заснований на вимірюванні тиску пари води, що виділяється із зразка при нагріванні під вакуумом. Тиск пари води прямо пропорційний вмісту вологи в зразку, %

$$[\text{H}_2\text{O}] = K \cdot p \cdot 100 / m,$$

де K – коефіцієнт пропорційності, грам H_2O /мм масляного стовпа; p – різниця рівнів рідини в масляному манометрі приладу, мм; m – наважка зразка, г.

Коефіцієнт пропорційності K , г H_2O /1 мм, розраховують за формулою

$$K = m_1 W / p_1,$$

де m_1 – маса дигідрату молібдату натрію, за допомогою якого визначають коефіцієнт пропорційності за методикою, аналогічною визначенню вологи в поліаміді; W – маса води, що міститься в 1 грамі дигідрату молібдату натрію, г; p – різниця рівнів рідини в масляному манометрі приладу, мм.

1.4.1.6 Визначення водопоглинання пластмас

Водопоглинання – це кількість води, що увібрав зразок полімеру в результаті перебування його в холодній або киплячій воді протягом точно встановленого часу при визначеній температурі. Водопоглинання виражається в мг або % (ГОСТ 4650-73).

Для визначення водопоглинання у *холодній* воді зразки пластмас у вигляді дисків або квадратів із стороною 50 мм висушують при 105 °С протягом години (якщо полімер стійкий до температури 110 °С). Після сушки зразки охолоджують в ексикаторі над хлоридом кальцію і зважують. Потім їх поміщують у посудину з дистильованою водою таким чином, щоб зразки були повністю покриті водою і не стикалися між собою або зі стінками посудини. Зразки витримують у воді при температурі 22 °С протягом 24 год, потім виймають з води, витирають фільтрувальним папером і зважують.

Водопоглинання вираховується в мг доважки зразка X_1 або у % до маси висушеного зразка до занурення його у воду X_2 за формулами:

$$X_1 = m_1 - m ; X_2 = 100(m_1 - m)/m = 100X_1/m,$$

де m – маса висушеного зразка до занурення його у воду, г; m_1 – маса зразка після перебування у воді, г.

При визначенні водопоглинання у *киплячій* воді зразки полімерів після висушивання, охолодження і зважування занурюють у посудину з киплячою дистильованою водою і витримують протягом 30 хв. Для охолодження зразки перекладають у посудину з дистильованою водою, температура якої 22 °С. Потім зразки виймають, витирають фільтрувальним папером і зважують. Водопоглинання розраховується аналогічно обчисленню попереднім методом.

1.4.1.7 Визначення зольності полімерів

Зольність полімеру – показник, що характеризує вміст в полімері мінеральних речовин. Зольність визначають за масою залишку від термічного розкладання полімеру на повітрі (після спалювання наважки залишок прожарюють у муфельній печі при 800–1000 °С протягом 15–20 хв) (ГОСТ 15973-70). Виражають зольність у вигляді відношення, %, маси залишку до маси початкового полімеру:

$$x = m_1 \cdot 100/m,$$

де m_1 – маса залишку після прожарення, г; m – наважка зразка, г.

1.4.2 В'язкопластичні властивості полімерів

В'язка течія є одним з видів деформації полімерів – простим зрушенням. Течія розплаву полімерів – це необоротне направлене переміщення центрів тяжіння макромолекул один щодо одного під впливом докладеного ззовні зусилля. В'язка течія супроводжується розвитком необоротної деформації.

У режимі сталої течії, коли значення реологічних параметрів, що характеризують процес деформації, постійні в часі, зв'язок між напругою зрушення τ і швидкістю зрушення j виражається законом Ньютона:

$$\tau = \eta \cdot j,$$

де η – коефіцієнт пропорційності, що названий коефіцієнтом в'язкості або просто в'язкістю.

В'язкість характеризує опір системи зрушенню (необортній зміні форми зразка), або внутрішнє тертя. Залежність між напругою зрушення і швидкістю зрушення характеризується *кривою течії*. Криві течії дозволяють визначити залежність в'язкісних властивостей розплаву полімеру від різних параметрів. Для цього криві течії отримують при різних температурах, тиску, різному вмісті вологи в матеріалі та ін. Криві течії у широкому діапазоні швидкостей зрушення отримують методами капілярної або ротаційної віскозиметрії.

Методи вимірювання, засновані на закономірностях течії матеріалу при чисто зрушуваному деформуванні, викликаному обертанням тіл, дотичних з межами в'язкопластичного середовища, називаються *ротаційними*.

Методи, засновані на закономірностях течії розплаву полімерів під дією прикладеного тиску, називаються *капілярними*.

У технології переробки полімерів, аналізуючи властивості промислових партій, в'язкісні властивості розплавів термопластичних полімерів оцінюють за показником плинності розплаву (ППР).

Текучість характеризує здатність матеріалів при певних температурах і тиску протікати по каналах і заповнювати форми. Текучість – умовний показник, і для його визначення можуть бути застосовані різні методи.

На підставі даних про текучість матеріалів визначають питомий тиск при литті під тиском або пресуванні. Чим вища текучість, тим меншим має бути питомий тиск. Низька текучість дає недоформований виріб, а надмірно висока текучість призводить до витікання маси з форми [1,2].

Текучість пластичних мас залежить від природи полімеру, вигляду та якості наповнювача, присутності пластифікатора, змащувальних речовин та ін. добавок.

ППР характеризує швидкість течії розплаву термопласту через капіляр стандартних розмірів при заданій температурі й тиску і виражається в г матеріалу, що видавлюється протягом 10 хв, г/10 хв. Чим більше значення ППР, тим менша його в'язкість.

$$\text{ППР} = (600 \cdot G) / \tau ,$$

де G – маса прутка, г; τ – час між двома послідовними зрізами прутків, с.

Для визначення ППР (ГОСТ 11645-73, ISO 1133C4, ASTM D1238, DIN 53735) застосовують прилад ПРТ (рис. 1.2).

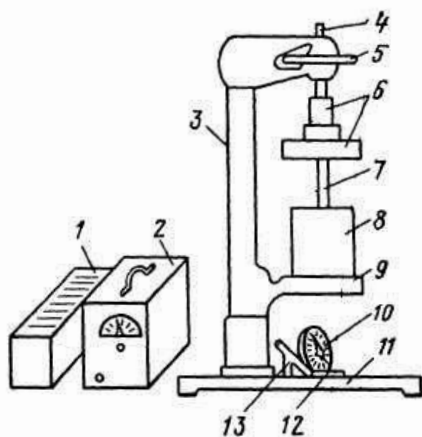


Рисунок 1.2 – Схема приладу ПРТ для визначення показника плинності розтопу (ППР) термопластів: 1 – стабілізатор; 2 – безконтактний регулятор температури;

3 – колона; 4 – гвинт для піднімання та опускання поршня; 5 – штурвал;

6 – гиря; 7 – поршень; 8 – екструзійний пластомір; 9 – утримувач;

10 – секундомір; 11 – опорна плита; 12 – дзеркало; 13 – віддзеркалювач

Вимірювальний вузол екструзійного пластоміра складається з екструзійної камери, порожнистого поршня з напрямною головкою, капіляра та додаткового вантажу, який укладається на втулку, що знаходиться у верхній частині штока поршня. Наважка полімеру складає 3–8 г. Величина вантажу залежно від типу і марки полімеру може складати 321, 1225, 2160, 5000 г.

У термопластів також визначають *число в'язкості (ЧВ)*, *відносну в'язкість* ($\eta_{\text{відн}}$) і *питому в'язкість* ($\eta_{\text{пит}}$) розчину полімеру (ГОСТ 18249-72).

Суть методів визначення цих показників полягає у вимірюванні часу витікання стандартного об'єму розчину полімеру певної концентрації і чистого розчинника через капіляр стандартних розмірів при заданій температурі. Для визначення використовують капілярний скляний віскозиметр типу ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4.

Динамічну в'язкість розчину полімеру η і розчинника η_o (Н·с/м²) обчислюють за формулами:

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t;$$

$$\eta_o = k \cdot \rho_o \cdot t_o,$$

де k – постійна віскозиметра; ρ, ρ_o – густина розчину полімеру й розчинника при температурі випробування; t, t_o – час витікання розчину полімеру й розчинника, с.

Відносну в'язкість $\eta_{\text{відн}}$ і *питому в'язкість* обчислюють за формулами:

$$\eta_{\text{відн}} = \eta / \eta_o \approx t / t_o;$$

$$\eta_{\text{пит}} = \eta / \eta_o - 1 \approx t / t_o - 1.$$

Число в'язкості, мг/г, обчислюють за формулою

$$ЧВ = (\eta / \eta_o - 1) / C \approx (t / t_o - 1) / C,$$

де C – концентрація розчину полімеру, г/мл.

У реактопластів пластометричні характеристики оцінюють за допомогою пластоміра Канівця, у прес-формі Рашига шляхом формування типового виробу і т.д.

На *пластомірі Канівця* (ППР-1) визначають:

1. тривалість пластично-в'язкого стану;
2. час затвердження;
3. коефіцієнт в'язкості.

Принцип дії пластоміра Канівця заснований на вимірюванні опору зрушенню випробовуваного матеріалу, що знаходиться в робочому зазорі між двома коаксіально розташованими циліндрами при постійних температурі, тиску й швидкості деформації (рис. 1.3).

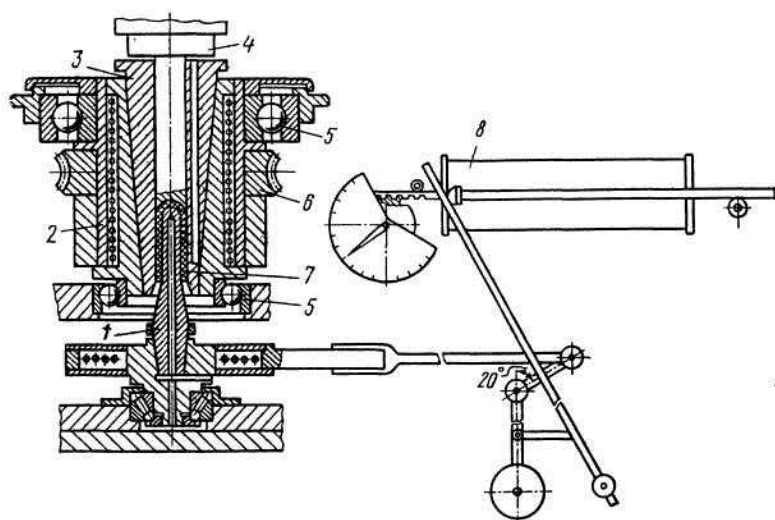


Рисунок 1.3 – Пластомір Канавця: 1 – штир оформлювальний;
2 – електрообігрівач; 3 – матриця; 4 – пуансон; 5 – підшипник; 6 – шестірня;
7 – випробуваний зразок; 8 – записувальний прилад

Оформлювальна порожнина прес-форми утворена зовнішньою поверхнею штиря і внутрішньою поверхнею роз'ємної матриці.

Наважку полімеру масою 200 г у вигляді порошку або гранул завантажують у нагріту до 400 °С прес-форму і включають ротор. Зміна крутного моменту залежно від в'язкості матеріалу викликає зміну кутових переміщень торсіона приладу, які реєструються датчиком. Результати випробувань автоматично зображуються у вигляді кривих у координатах: напруга зрушення τ – час t або напруга зрушення – відносна деформація .

Випробування припиняють, коли після виходу кривої на ділянку, паралельну осі часу, спостерігається різкий підйом вгору у зв'язку з початком процесу затверднення реактопласту (точка A). Ця ділянка і складатиме тривалість пластично-в'язкого стану (час t_A).

Виходячи з отриманого з графіка значення напруги зрушення τ_A обчислюють коефіцієнт в'язкості, Па·с:

$$\eta = \tau_A \cdot 10^6 / j,$$

де j – швидкість зрушення, с^{-1} , для реактопластів $j = 0,015 \text{ с}^{-1}$.

При випробуваннях термореактивних матеріалів, що мають відносно низьку в'язкість, і гумових сумішей застосовують ротаційний віскозиметр Муні типу «диск-диск». В'язкість виражають в умовних одиницях Муні. За одиницю Муні прийнятий момент опору зрушенню, рівний $0,083 \text{ Н·м}$.

Прес-форма Рашига належить до капілярних пристроїв (рис. 1.4).

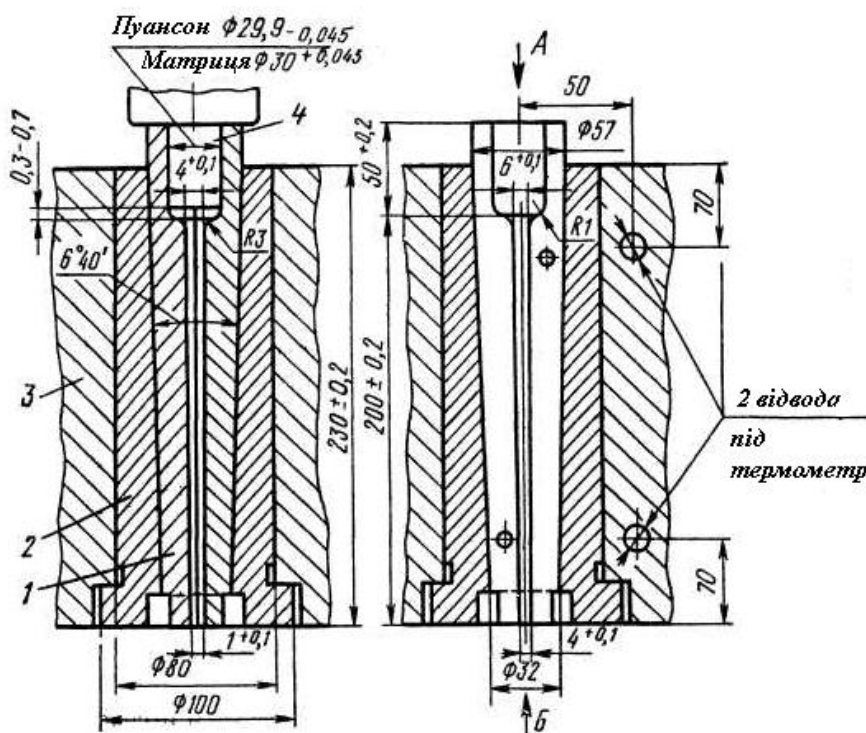


Рисунок 1.4 – Прес-форма Рашига:

1 – напівматриця; 2 – стакан матриці; 3 – обойма матриці; 4 – пуансон

Текучість за методом Рашига виражається умовною величиною – довжиною стріли (стрижня) відпресованого зразка, мм. З пігулки пластмаси

масою 7,5 г і діаметром 28 мм у роз'ємній формі за певних умов пресують (питомий тиск 30 МПа, час витримки 3 хв) циліндричний або призматичний стрижень (ГОСТ 5689-79).

Пресс-матеріали вважають придатними до переробки, якщо їх текучість становить: для фенопластів 35–180 мм; для амінопластів 50–160 мм; для волокнитів 20–120 мм.

При оцінці текучості матеріалу шляхом формування типових виробів, наприклад, стаканчика, визначають швидкість затверднення, мінімальний час витримки, мінімальне зусилля, товщину дна стаканчика при заданих параметрах пресування та ін.

1.4.3 Деструкція і термостабільність полімерів

У полімерів ці показники оцінюються манометричними методами за зміною тиску в системі, термогравіметричним і диференціально-термічним методами за втратою маси зразка і за тепловими ефектами, складом летючих та інших продуктів деструкції за допомогою хроматографії, за зміною міцнісних показників властивостей та ін.

1.4.4 Теплофізичні властивості пластмас

При переробці полімерів відбувається їх нагрівання та охолодження. Ці процеси характеризують двома параметрами:

- 1) сумарною енергією, яку необхідно витратити (відвести) для того, щоб нагріти (охолодити) полімер;
- 2) швидкістю перенесення тепла в полімері або швидкістю поширення температури.

Ці параметри визначаються такими показниками, як *питома теплоємність* C_p , Дж/кг·К, *теплопровідність* λ , Вт/м·К, і *температуропровідність* a , м²/с, які зв'язані між собою залежністю:

$$\lambda = a \cdot C_p \cdot \rho,$$

де ρ – густина полімеру, кг/м³.

Теплопровідність дорівнює кількості теплоти, переданої за одиницю часу через шар одиничної товщини при різниці температур поверхонь шару в 1°, якщо площа поверхні шару дорівнює одиниці. Суть методу визначення

теплопровідності полягає у вимірюванні теплового опору зразка полімеру при монотонному режимі нагрівання його при заданих значеннях температур випробування (ГОСТ 23630.1-79 – 23630.3-79, ASTM C177). При цьому використовують два методи:

- 1) стаціонарний метод плоского шару;
- 2) метод відносного визначення теплопровідності.

Теоретичною основою стаціонарного методу *плоского шару* є аналіз стаціонарного теплового режиму для тіл простої форми (зазвичай у вигляді диска або квадратної пластини) з розмірами, які повинні задовольняти умові $\delta < 0,1D$ (δ – товщина пластини, D – діаметр або сторона). Зазвичай діаметр диска або сторона квадрата складають 15 мм, а товщина дорівнює 0,5–1,5 мм.

Температурний перепад за товщиною диска (або пластини) створюється шляхом нагрівання однієї його поверхні і охолодження іншої. Нижня поверхня зразка стикається з основним плоским нагрівачем, а верхня поверхня прилягає до холодильника. Для усунення бічних витоків служить бічний нагрівач, виконаний у вигляді кільця.

При сталому тепловому режимі тепло, що виділяється в основному нагрівачі, повністю проходить через досліджуваний зразок і сприймається водою, що циркулює в холодильнику.

Теплопровідність (λ) визначається за формулою, Вт/(м·К):

$$\lambda = P_a \delta / [S(t_2 - t_1)],$$

де P_a – потужність нагрівача, Вт; δ – товщина зразка, м; $t_2 - t_1$ – різниця температур поверхонь зразка; S – площа нагрівача, м².

Метод відносного визначення теплопровідності заснований на використанні еталону, для якого відомі значення λ_0 і Δt_0 :

$$\lambda / \lambda_0 = \Delta t_0 / \Delta t.$$

Для вимірювань використовують прилад ІТ- λ -400, основою якого є λ -калориметр.

Температуропровідність a характеризує швидкість поширення температури під дією теплового потоку в нестационарних температурних умовах,

швидкість вирівнювання температури нерівномірно нагрітого тіла. Суть методу полягає у вимірюванні часу запізнювання температури середньої площини зразка за висотою щодо верхньої і нижньої контактних пластин, дотичних із зразком у процесі монотонного режиму нагрівання.

Зразок полімеру має форму диска діаметром 15 мм, заввишки 10 мм з отвором під термопару діаметром 1 мм, висвердленим у середній площині зразка до його центра. Для вимірювань використовують прилад ИТ-а-400, основою якого є α -калориметр. Металеве ядро калориметра складається з нагрівального блоку, підставки, нижньої і верхньої контактних пластин і адіабатної оболонки (рис. 1.5).

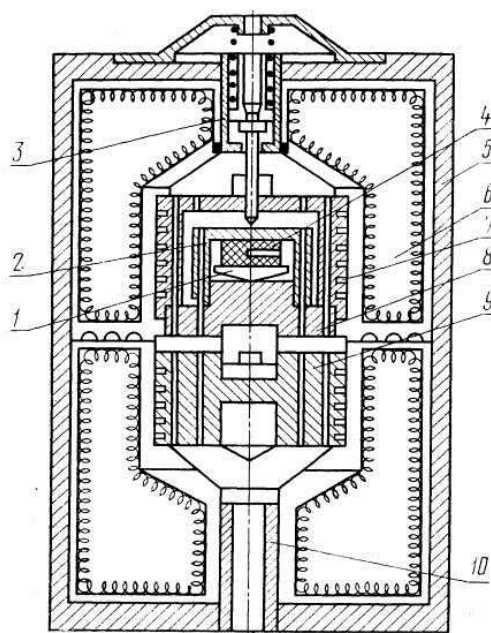


Рисунок 1.5 – Схема приладу для визначення температуропровідності:

- 1 – нижня контактна пластина; 2 – верхня контактна пластина;
3 – вхідний патрубок; 4 – зразок; 5 – корпус; 6 – теплоізоляційна оболонка;
7 – адіабатна оболонка; 8 – основа; 9 – нагрівальний блок; 10 – вихідний патрубок

При нагріванні через кожні 25° за допомогою двох секундомірів вимірюють час запізнювання температури зразка стосовно температури нижньої контактної пластини (τ_{1-2}) і до температури верхньої контактної пластини (τ_{3-2}).

Температуропровідність для кожної температури обчислюють за формулою, $\text{м}^2/\text{с}$:

$$a(t) = h_2(1 - \sigma_\alpha - \sigma_\beta) / (\tau_{1-2} + \tau_{3-2} - \tau_o),$$

де h – половина висоти зразка, м; τ_{1-2} і τ_{3-2} – тимчасові запізнювання температури зразка щодо температури нижньої і верхньої контактних пластин, с; τ_o – поправка на контактний тепловий опір зразка і неідентичність термопар (визначається з градуювання приладу); σ_α – поправка на бічний теплообмін зразка; σ_β – поправка на теплове розширення зразка.

Питома теплоємність характеризує ступінь акумуляції тепла речовиною і відображає сумарну кількість тепла, необхідну для нагрівання 1 кг матеріалу на 1 град, Дж/кг·К. Суть методу її визначення полягає у вимірюванні теплового потоку, що поглинається зразком полімеру в процесі монотонного режиму нагріву динамічного калориметра і якій характеризується часом запізнювання температури на тепломірі з відомою ефективною тепловою провідністю.

Зразок має форму диска діаметром 15 мм, заввишки 10 мм з прорізом 0,5 мм в діаметральній площині для компенсації температурного розширення.

Використовується прилад ІТ-С-400, основною частиною якого є С-калориметр (рис. 1.6).

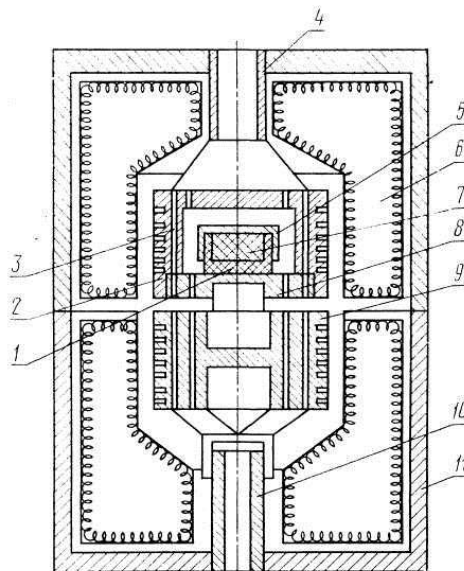


Рисунок 1.6 – Схема приладу для визначення питомої теплоємності:

- 1 – тепломір з ампулою; 2 – адіабатна оболонка; 3 – термопара (4 шт.);
- 4 – вхідний патрубок; 5 – кришка; 6 – теплозахисна оболонка; 7 – зразок;
- 8 – основа; 9 – нагрівальний блок; 10 – вихідний патрубок; 11 – корпус

При нагріванні через кожні 25° вимірюють час запізнювання температури мідної ампули із зразком стосовно температури підстави, для чого при досягненні температури випробування секундомір вмикають, а коли температура ампули із зразком досягне того ж самого значення, секундомір вмикають.

Питому теплоємність для кожної температури випробування обчислюють за формулою, Дж/кг·К

$$C_p = K_T(\tau_T - \tau_T^0) / m,$$

де τ_T – час запізнювання температури ампули із зразком щодо температури підстави, с; K_T , τ_T^0 – постійні приладу; m – маса зразка, кг.

1.4.5 Визначення кінетики й ступеня затверднення реактопластів

Ступінь затверднення визначають за зміною концентрації функціональних груп, що беруть участь у процесі затверднення або зміні концентрації побічних продуктів реакцій [3,4].

Наприклад, у феноло-формальдегідних, мочевино-, меламіно-формальдегідних олігомерів визначається зміна концентрації метилольних груп або концентрація низькомолекулярних продуктів, що виділилися, – води, формальдегіду. У епоксидних олігомерів визначають зменшення епоксидних груп.

Головна трудність в цих методах полягає в нерозчинності полімерів, що утворюються. У цьому випадку хімічні аналізи проводять при набуханні сітчастих полімерів у відповідних розчинниках.

Найбільш простий і зручний метод оцінки ступеня затверднення реактопластів – метод визначення вмісту гель-фракції шляхом екстракції наважки полімеру киплячим розчинником в апараті Сокслета (рис. 1.7).

При цьому вимивається (екстрагується) частина полімеру, що не пов'язана хімічно з полімерною сіткою. Екстрагування здійснюють 20–30 год. Як розчинник застосовують ацетон, толуол (для фенопластів, поліефірів, епоксидних полімерів), метанол (для амінопластів).

Зміст гель-фракції або ступінь затверднення визначають за формулою, %:

$$H = 100 - Z - W,$$

де Z – зміст частини полімеру, що екстрагується, %; W – зміст води, %;

$$Z = 100(m - m_1) / m,$$

де m – первинна маса полімеру, г; m_1 – маса сухого залишку після екстракції, г.

Процес затверднення реактопластів можна також вивчати за допомогою інфрачервоної спектроскопії за зміною характеристичних смуг поглинання для функціональних груп, а також діелектричними методами за зміною таких показників, як питомий об'ємний електричний опір ρ_v , тангенс кута діелектричних втрат $\tan \delta$, калориметричним методом або методом диференціально-термічного аналізу за зміною питомої теплоти реакції, магнетохімічним методом за зміною магнітної сприйнятливості зв'язувача в процесі затверднення та ін.

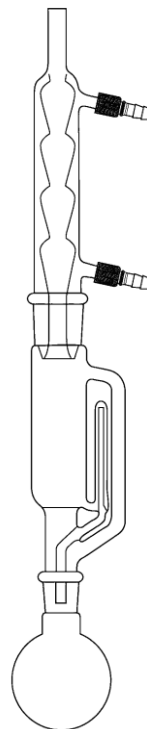


Рисунок 1.7 – Апарат Сокслета

1.4.6 Визначення усадки

Усадкою називають зменшення розмірів відформованого виробу при його охолодженні. Усадка обумовлюється зміною структури пластмаси за рахунок поглиблення реакції поліконденсації, виділення води й летючих речовин у навколишнє середовище після знімання виробу за рахунок різниці температурних коефіцієнтів розширення пластмас і металу форми.

Усадка визначається як різниця розмірів виробу і оформлювальної порожнини форми, що виражена в % від розмірів форми (ГОСТ 18616-80). Усадка буває об'ємна й лінійна:

$$S_l = (l - l_1) \cdot 100/l;$$

$$S_v = (V - V_1) \cdot 100/V,$$

де l , V – довжина або об'єм матриці прес-форми, мм (м^3); l_1 , V_1 – довжина або об'єм відформованого зразка, мм (м^3).

Додаткова усадка HS визначається як різниця розмірів виробів до і після термообробки, що виражена від первинних розмірів зразка, %.

$$HS = (l_1 - l_2) \cdot 100/l_1,$$

де l_2 – розмір виробу після термообробки, мм.

Визначають також анізотропію усадки:

$$A = S_n/S_v,$$

де S_n – усадка, визначена при перпендикулярному напрямі формування, %;

S_v – усадка, визначена уздовж напрямку формування, %.

Анізотропія усадки може бути обумовлена орієнтацією ланцюгів макромолекул полімеру або частинок наповнювача.

Кристалічні полімери мають більшу усадку, ніж аморфні. Введення наповнювачів знижує усадку. Вміст легких і вологи в сировині сприяє збільшенню усадки виробів.

Для визначення усадки використовуються зразки виробів у вигляді бруска розмірами 120Ч15Ч10, 120Ч10Ч4, 50Ч6Ч4, 50Ч10Ч4 або у вигляді диска діаметром 100 мм, завтовшки 3–4 мм або діаметром 50 мм, завтовшки 2 мм.

1.5. Температурні характеристики пластмас

Температурні і теплофізичні характеристики пластмас є важливими для оцінки режимів їх переробки і умов експлуатації. Вони визначають верхню і нижню допустиму температуру застосування того або іншого матеріалу, температуру переходу полімеру з вискоеластичного стану у в'язкотекуче і склоподібне, за допомогою їх можна оцінити тепло- і морозостійкість полімеру [1].

У пластмас визначаються наступні показники температури: температура плавлення, температура кристалізації, температура краплепадіння, температура розм'якшення, температура спалаху і займання, температура крихкості (морозостійкості).

Температура *плавлення* – це та температура, при якій речовина з твердого стану переходить в рідку. Визначають її в капілярній трубці діаметром 1 мм і довжиною 40–60 мм, запаяної з одного кінця (ГОСТ 18995.4-73, ISO 3146). Подрібнений полімер поміщають у трубку на висоту 2–3 мм, а трубку прикріплюють гумовим кільцем до термометра приладу, що складається з широкої пробірки, укріпленої за допомогою пробки в круглодонній колбі, заповненій гліцерином. Здійснюють нагрів приладу із зразком і швидкістю 1–2° за 1 хв. Поява першої краплі рідини і утворення меніска вважають за початок плавлення. Кінець плавлення відзначають, коли зникнуть останні крихітки твердої речовини.

Температура *кристалізації* – це найбільш висока температура переходу полімеру з рідкого стану в твердий. Її визначають, охолоджуючи розплавлений полімер. Хімічно чиста речовина має певну температуру кристалізації, а домішки її знижують. Тому температура кристалізації може служити для оцінки чистоти речовин, що мають низьку температуру плавлення або що знаходяться при кімнатній температурі в рідкому стані. Визначають її у приладі Жукова (рис. 1.8), що є скляною плоскодонною посудиною з подвійними стінками, між якими створений вакуум, чим обумовлено сповільнене охолодження вмісту приладу (ГОСТ 18995.5-73).

Аналізований продукт, розплавлений і нагрітий на 10–20 °С вище передбачуваної температури кристалізації, наливають на 3/4 висоти в підігрітій прилад Жукова і залишають поволі остигати. Коли температура аналізованої речовини на 3–4 °С перевищуватиме передбачувану температуру твердіння



Рисунок 1.8 – Прилад Жукова для визначення температури кристалізації полімерів

продукту, вміст приладу інтенсивно струшують, чим викликають швидку кристалізацію речовини. В цей час температура різко зростає до максимального значення і залишається незмінною протягом деякого часу, а потім під впливом зовнішнього охолодження починає знижуватися.

За температуру кристалізації вважають максимальну температуру, яка залишається незмінною протягом короткого часу.

Температура *краплепадіння* – температура, при якій крапля полімеру відділяється від рівномірно нагрітої маси речовини під дією власної маси.

На відміну від кристалічних тіл аморфні полімери плавляться в деякому інтервалі температур, і встановити точну межу переходу з нетекучого стану в текуче важко, тому часто за температуру плавлення приймають температуру краплепадіння. Використовується прилад Уббеллоде (рис. 1.9), який складається зі скляного термостата, заповненого етиленгліколем, термометра з прикріпленим патроном і металевої або скляної чашки з отвором в нижній частині (ГОСТ 6793-74).

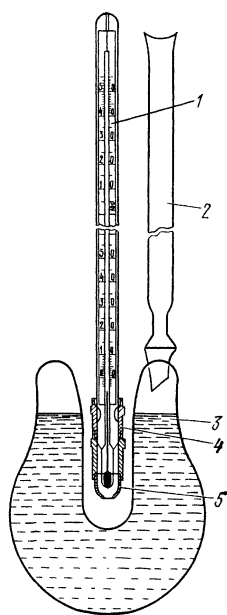


Рисунок 1.9 – Прилад Уббеллоде для визначення температури краплепадіння полімерів: 1 – термометр; 2 – зворотній холодильник; 3 – скляний термостат; 4 – металевий патрон; 5 – металева чашка

Досліджуваний і подрібнений полімер завантажують в чашку, нагрівають до пластичного стану, занурюють в нього термометр і укріплюють в термостаті. Продовжують нагрівання і відзначають температуру, при якій крапля розплавленого полімеру проходить через отвір в дні чашки і падає.

Температура *розм'якшення* полімерів. Найчастіше визначається за методом Кремера–Сарнова. Шар полімеру заввишки 5 мм, що знаходиться під тиском 5 г ртуті, нагрівають у скляній трубці і відзначають температуру, при якій ртуть проривається через полімер, що розм'якшився, і падає на дно трубки.

Прилад Кремера–Сарнова (рис. 1.10) складається з двох скляних стаканів: зовнішнього, діаметром 8 см і заввишки 15 см, і внутрішнього – діаметром 6 см і заввишки 10 см. Внутрішній стакан укріплюється за допомогою спеціального диска і має кришку з отворами, куди вставляються термометр і скляні трубки з внутрішнім діаметром 6 мм і заввишки 5 мм. У зовнішній стакан наливають гліцерин.

Скляні трубки заздалегідь ставлять на скляні пластинки і заливають в них розплавлений полімер, охолоджують полімер і за допомогою гумової трубочки сполучають встик ці трубки зі скляними трубками такого ж діаметру, але заввишки 10 см. Наливають по 5 грамів ртуті, вставляють у прилад і нагрівають із швидкістю $1\text{--}2^{\circ}$ в 1 хв., поки ртуть під тиском власної ваги не прорветься через шар розм'якшеного полімеру на дно склянки. Температуру, при якій крапля ртуті падає на дно, вважають за температуру розм'якшення.

Температура спалаху і температура займання (UL94). Температура спалаху і температура займання характеризують ступінь вогнебезпечності полімеру, вміст у ньому речовин, що легко випаровуються. Температура спалаху – це температура, при якій пари полімеру, що нагрівається в певних умовах, утворюють з навколишнім повітрям суміш, що спалахує при зіткненні з полум'ям. Якщо полімер нагрівати вище за температуру спалаху, то настає момент, коли при піднесенні полум'я він спалахує. Температура, при якій полімер спалахує і горить не менше 5 с, називається *температурою займання*.

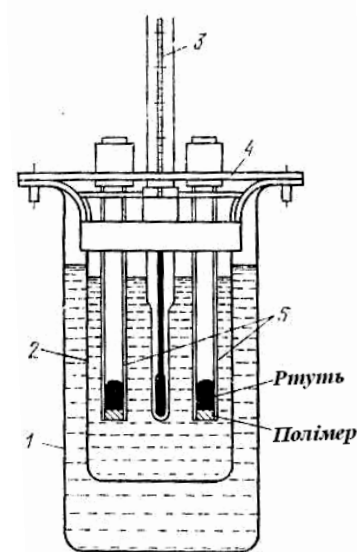


Рисунок 1.10 – Прилад Кремера–Сарнова для визначення температури розм'якшення полімерів: 1 – зовнішній скляний стакан; 2 – внутрішній скляний стакан; 3 – термометр; 4 – диск для кріплення стакану 2; 5 – скляні трубки

Для визначення такої температури використовуються апарати відкритого типу (прилад Бренкена, ГОСТ 13921-68, UL 94) і закритого типу (апарат Мартенса–Пенського).

Прилад Бренкена складається з піщаної бан 3, залізного тигля 1, запальної трубки 4, термометра 2 (рис. 1.11).

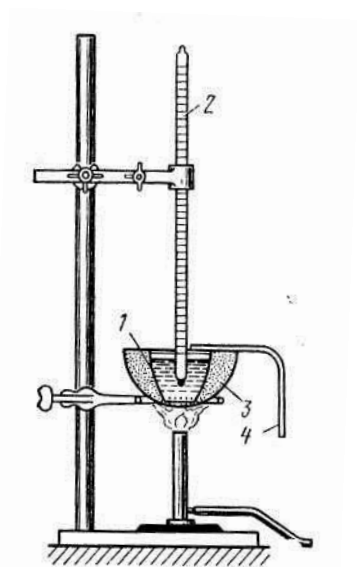


Рисунок 1.11 – Прилад Бренкена для визначення температури спалаху і температури займання полімерів

У тигель заливають розігрітий полімер, вставляють термометр і охолоджують до кімнатної температури. Прилад оточують кожухом і поміщають в таке місце, де немає помітного руху повітря, і світло декілька затемнене, щоб спалах був добре видний. Піщану баню поволі підігрівають. Коли температура бані буде на 10 °С нижче очікуваної температури спалаху, полум'ям запальної трубки через кожні 2° обводять по краях тигля, роблячи два обороти по ходу і

проти ходу годинникової стрілки.

Довжина полум'я для запалення має бути 3–4 мм, а тривалість кожного випробування не більше 2–3 с. За момент спалаху приймають появу над речовиною ледь блакитного, швидко зникаючого полум'я, що супроводиться легким хлопком (вибухом). Температура, відповідна цьому моменту, є температурою спалаху.

Якщо продовжувати нагрівати матеріал і через кожних 2° полум'ям запальної трубки проводити над поверхнею тигля, то слід зазначити температуру, при якій полімер запалав і горить не менше 5 с, – це і є температура займання полімеру.

Температура *крихкості* (морозостійкість) визначається на приладі ПХП-1. Використовують два методи (рис. 1.12): а) розчавлювання зразка, складеного петлею (ГОСТ 16783-71); б) вигин консольно закріпленого зраз-

ка (ГОСТ 16782-83). Обидва методи випробувань проводяться в камері, що охолоджується парами рідкого азоту.

Розміри зразка 40 Ч 6 Ч 0,5 для першого методу і 25 Ч 6 Ч 0,5 – для другого.

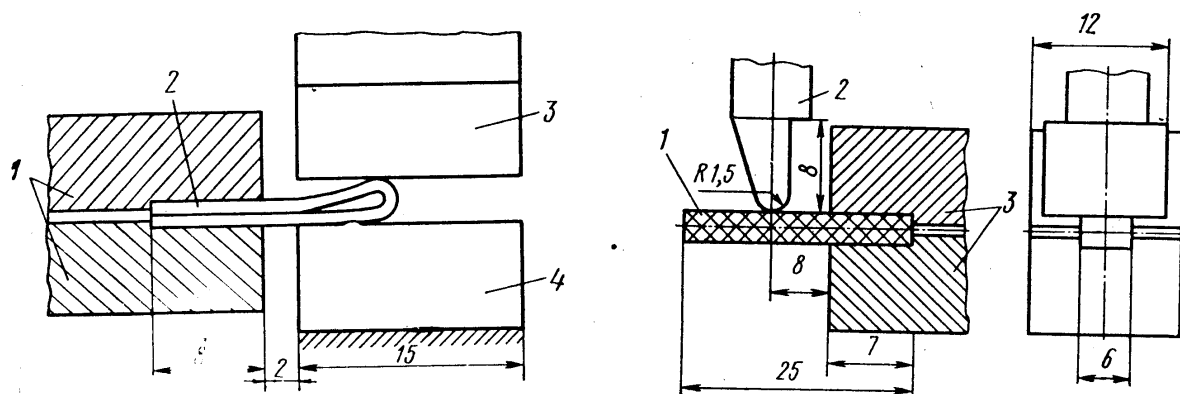


Рисунок 1.12 – Випробування зразків полімеру при визначенні температури крихкості: а) при розчавлюванні зразка, складеного петлею; б) при вигині консольно закріпленого зразка

а)

б)

1 – затискач; 2 – зразок; 3 – пуансон;
4 – наковальня

1 – зразок; 2 – пуансон; 3 – затискач

Температура крихкості – це температура, при якій 50 % випробовуваних зразків стають крихкими, руйнуючись при заданій деформації у встановлених умовах механічної дії.

При кожній заданій температурі з інтервалом зміни на 5–10 °С піддають випробуванню 10 зразків. Мають бути досягнуті крайні температури, при одній з яких не руйнується жоден зразок, а при іншій – руйнуються всі зразки.

Температуру крихкості обчислюють за формулою:

$$T_x = T' + \Delta (S/100 - 1/2),$$

де T_x – температура крихкості, °С; T' – найвища температура, при якій руйнуються всі зразки; Δ – вибраний температурний інтервал для подальших

дослідів; S – сума відносних кількостей зразків (у відсотках до випробуваних), що руйнуються, при всіх температурах дослідів, починаючи від температури, при якій не руйнувався жоден зразок, і до температури T' включно.

Теплостійкість і термостійкість

Під *теплостійкістю* розуміють здатність полімеру зберігати свою механічну міцність при дії того або іншого навантаження при підвищених температурах.

Теплостійкість – це та гранична температура, при якій полімер втрачає свою механічну міцність при дії навантаження.

Зазвичай величина теплостійкості визначається температурою плавлення, або температурою склування полімерів.

Під *термостійкістю* розуміють стійкість полімерів до хімічного розкладання, що відбувається під дією енергії теплового руху. Величина термостійкості (термостабільності) залежить від температури розкладання полімеру.

Термостійкість полімеру визначається тією температурною межею, при якій починається термічна або термоокислювальна деструкція, що супроводжується виділенням летючих продуктів. Внаслідок цього має місце втрата маси досліджуваного зразка, що є основою термогравіметричного аналізу (ТГА) полімерів, який може виконуватися в динамічному або ізотермічному режимі.

Теплостійкість за Мартенсом – температура, при якій зразок зігнеться на 6 мм за шкалою приладу або зламається (показує максимальну температуру експлуатації матеріалу без істотної деформації).

Суть методу (ГОСТ 21341-75, ISO 75-2) полягає в тому, що випробовуваний зразок у вигляді бруска розміром 120 Ч 15 Ч 10 закріплюється вертикально в апараті Мартенса (рис. 1.13) і піддається дії вигинального зусилля 5 МПа при поступовому і повільному нагріванні (не більш 50 °С за 1 год). Відзначають температуру, при якій показчик приладу, пов'язаний з важелем, на який надітий вантаж і який пов'язаний із зразком, опуститься на 6 мм за шкалою приладу або зразок зруйнується. Прилад забезпечений звуковою сигналізацією.

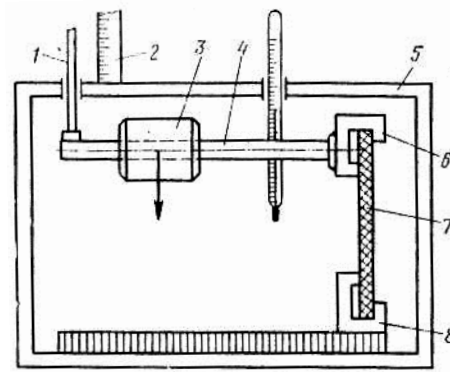


Рисунок 1.13 – Схема приладу Мартенса для визначення теплостійкості пластмас:

1 – показчик; 2 – шкала; 3 – вантаж; 4 – важель; 5 – електрообігрівач;
6, 8 – затискачі; 7 – зразок

Температура розм'якшення по Віка – температура, при якій наконечник циліндричної форми діаметром 1,13 мм вдавлюється в зразок на глибину 1 мм під дією постійного навантаження 50 Н (ГОСТ 15065-69, ISO 306). Швидкість підйому температури 50 °С за 1 год.

Прилад Віка (рис. 1.14) складається із стрижня з наконечником, що навантажує пристрій зі змінним вантажем і показчик деформації. Для випробувань застосовують зразки завтовшки не менше 3 мм.

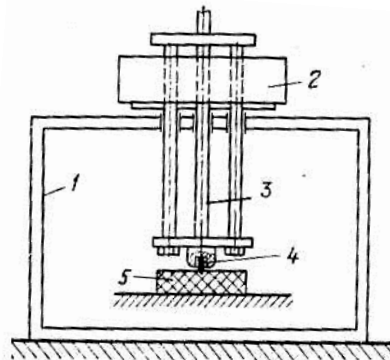


Рисунок 1.14 – Схема приладу Віка для визначення теплостійкості пластмас:

1 – термошафа; 2 – вантаж; 3 – стрижень; 4 – наконечник; 5 – зразок

1.6. Горючість пластмас

Основними показниками, що визначають горючість пластмас, є: показник займистості K , температура запалювання T_z , температура самозаймання

$T_{сз}$ кисневий індекс, коксове число, горючість за категоріями ПВ. Крім цього, з позицій пожежонебезпеки важливі показники – параметри процесів димоутворення і газовиділення при горінні пластмас.

Методи оцінки параметрів горючості пластмас визначені стандартами Росії і країн СНД – ГОСТ 10456, 17088, 21793; США – ASTM D 2863; Німеччини – DIN 22117; Франції – AFNOR NFT 51071 [1,8, 9] та ін.

Горючість пластмас за ГОСТ 1788-71 визначається здатністю пластмас горіти після перебування зразка в полум'ї протягом 1 хв. Ступінь горючості характеризується трьома показниками:

- 1) зразок не спалахує;
- 2) зразок горить менше 1/4 хв після видалення полум'я;
- 3) зразок горить більше 4 хв після видалення полум'я.

Для випробувань використовуються стандартні бруски розміром $120 \times 15 \times 10$ мм.

Висота полум'я газового пальника дорівнює 10 см, її встановлюють під кутом 45° , зразок полімеру укріплюють в штативі в горизонтальному положенні.

Показник займистості K – безрозмірна величина, що виражає відношення кількості тепла, виділеного при горінні, до кількості тепла, витраченого на підпал зразка матеріалу. Матеріали з $K > 0,5$ є горючими. Наприклад, для термопластів загального призначення $K > 2,0$; для ПЕТФ $K > 2,1$; для ПС $K = 1,4$; для ФФС $K = 0,4-0,6$; для ПТФЕ $K = 0,1$ і так далі [6].

Такі показники, як: температура запалювання T_z і самозаймання $T_{сз}$, характеризують поведінку полімерного матеріалу, що нагрівається, при підводі вогню і без нього. Для деяких полімерів ці показники наведені в табл. 1.1.

Горіння пластмас супроводжується значним димовиділенням. Димоутворююча здатність матеріалів визначається питомою оптичною густиною D_t , що показує ослаблення освітленості на відстані 1 м від джерела світла в диму, що виділяється при згоранні 1 кг матеріалу в об'ємі 1 м^3 приміщення. Показники димоутворення для різних полімерів наведені в табл. 1.2.

Димоутворення полімерів змінюється в ряду:

ПТФЭ<ПММА<ПЕ<ПВХ<ПУ<ПА<ПК<ПЕТФ<НПЕФ<кополімери стиролу (АБС та ін.)<ПП<УПС<ПС.

Таблиця 1.1 – Показники пожежонебезпеки значно поширених полімерів

Полімер	$T_z, ^\circ\text{C}$	$T_{cz}, ^\circ\text{C}$	Теплота згорання, МДж/кг
ПА 6 (капрон)	395	424	31
ПА 66 (нейлон)	355	435	31–32
ПВА	345	430	22–23
ПВХ	390	454	17–19
ПК	520	550	30–31
ПММА	280	430	25–28
ПП	325	350	44–46
ПС	345	490	39–41
ПТФЕ	500	530	5–20
ПЕ	306	417	44–47
ПЕТФ	400	450	25–30
АЦ	300	340	16–17
Піно-ПВХ	426	501	18–19
Піно-ПС	310	440	33–40
Піно-ПУ	440	480	23–26
Піно-ФП	490	580	16–18

Таблиця 1.2 – Максимальна питома оптична густина диму деяких матеріалів

Полімер	$D_t, \text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$	Температура, відповідна $D_t, ^\circ\text{C}$
АБС	950	480
Каучук бутадієнстирольний	470	480
Карбамідоформальдегідні пінопласти	270	470
Пінополіуретани гнучкі	600	340
ПА 66	910	740
ПВХ	370	490
ПК	950	480
ПММА	27	600
ПП	750	360
ПС	860	410
ПЕНП	540	420

Кисневий індекс пластмас (KI) широко використовується для оцінки їх займистості (ГОСТ. 21793-76, ASTM D2863). Суть методу полягає у визначенні мінімальної концентрації кисню в потоці суміші кисню з азотом, який рухається із швидкістю 4 см/с і підтримує горіння вертикально розташованого зразка полімеру протягом 180 с або на довжину 50 мм, залежно від того, яка умова буде виконана раніше.

Випробувальна колонка складається з прозорої кварцевої труби (внутрішній діаметр 75 мм, висота 450 мм), на дно якої насипані скляні кульки діаметром 3–5 мм на висоту 80–100 мм для рівномірного розподілу газової суміші по перетину труби. Зразок кріпиться у вертикальному положенні в центрі труби за допомогою спеціального утримувача. Під зразком кріпиться дротяна сітка для уловлювання частинок, падаючих із зразка, що горить (рис. 1.15).

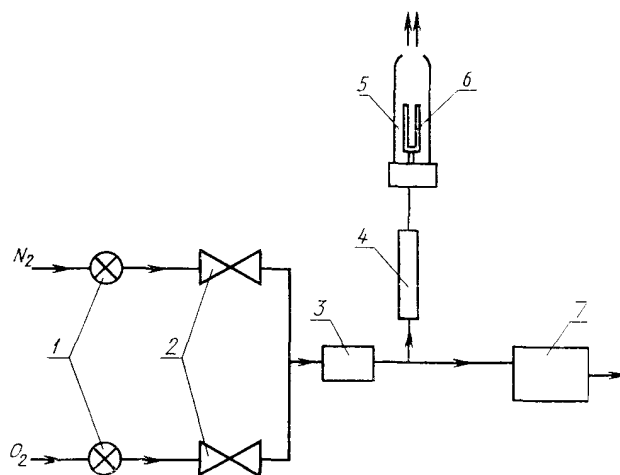


Рисунок 1.15 – Установка для визначення кисневого індексу: 1 – вентиль попереднього регулювання; 2 – вентиль точного регулювання; 3 – змішувач; 4 – випратомір; 5 – реакційна камера; 6 – держак зразка; 7 – кисневий аналізатор

Газова суміш подається знизу труби, на лініях подачі кисню і азоту встановлюють ротаметри на максимальну витрату газу до 15 л/мин.

Через відкритий верхній кінець кварцевої труби вводиться пальник з висотою полум'я 6–25 мм.

Кисневий індекс обчислюють за формулою, %:

$$KI = 100 \cdot V_{\text{к}} / (V_{\text{к}} + V_{\text{а}}),$$

де V_k – об’ємна витрата кисню, л/хв або $\text{см}^3/\text{с}$; V_a – об’ємна витрата азоту, л/хв або $\text{см}^3/\text{с}$.

KI залежить від хімічної будови полімеру і його вмісту в пластмасі. Значення кисневого індексу для деяких полімерів вказані в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Кисневий індекс полімерів

Полімер	KI, %	Полімер	KI, %
ПЕ	17	ПК	25–26
ПП	17–18	Поліефіри ароматичні	36–37
ПС	18	Поліаміди ароматичні	40–41
ПЕТФ	18–19	ПВХ	43–45
Пінополіуретан	16–17	ПВДХ	25–26
Каучук стиролбутадієновий	17	Полідиметилсилоксан	26
ПММА	17–18	Поліаміди аліфатичні	29
Полібутадієн	18–19	ПВДФ	43–44
АЦ	19	ЕС	19–21
Целюлоза	19–20	ПІ	24–25
Полівініловий спирт	22	ПТФЕ	95

Випробування на горючість по категоріях ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2

Суть методу полягає у визначенні часу горіння і тління вертикально закріпленого зразка і віднесення його щодо стійкості до горіння до відповідної категорії: ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2.

Зразок у вигляді бруска розміром 125 Ч 10 Ч 10 закріплюють в затискачу штатива так, щоб його подовжня вісь розташовувалася вертикально і нижній кінець знаходився на відстані 300 мм від шару гігроскопічної хірургічної вати площею 50 Ч 50 мм і завтовшки 6 мм.

Полум’я газового пальника заввишки 20 мм підносять до центру вільного кінця зразка на 10 с. Потім пальник віддаляють від зразка і реєструють час горіння. Коли горіння зразка припиниться, полум’я підносять до зразка повторно. Через 10 с полум’я знову віддаляють від зразка і реєструють час горіння і тління.

Відстань між нижнім кінцем зразка і кінцем патрубка пальника під час випробування слід підтримувати рівним 10 мм.

Під час випробування слід фіксувати наступні показники:

- 1) час горіння t_1 після першого додавання полум'я до зразка;
- 2) час горіння t_2 після другого додавання полум'я до зразка;
- 3) час тління t_3 після другого додавання полум'я;
- 4) число зразків, що згоріли до рівня затискача штативу;
- 5) наявність крапель, що горять, або частинок, які запалюють гігроскопічну хірургічну вату під зразком.

За наслідками випробувань визначають категорію горючості матеріалу (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Категорії стійкості до горіння вертикально закріплених зразків

Критерії оцінки	Категорії стійкості до горіння		
	ПВ-0	ПВ-1	ПВ-2
Сумарний час горіння зразка, t_{Γ} , с	<10	<30	<30
Сумарний час горіння серії з п'яти зразків, t_{Σ} , с	<50	<250	<250
Час горіння і тління зразка після другого прикладення полум'я, $t_{\Gamma\Gamma}$, с	<30	<60	<60
Наявність зразків, що прогоріли до рівня затискача	—	—	—
Наявність крапель, що горять або частинок, які запалюють вату	—	—	+

Горючість власне полімерів характеризується також і їх коксовим числом, тобто відсотком залишку полімеру після його згорання. Чим вище коксове число, тим менш горючим є полімер. Значення коксового числа деяких полімерів наведені в табл. 1.5 .

Жаростійкість або стійкість до дії розпечення (ГОСТ 10456-80).

Жаростійкістю умовно називається здатність матеріалу протистояти дії нагрітого до 950 °С силитового стрижня, який стикається з випробовуваним матеріалом протягом 3 хв. При цьому визначається множення втрати маси (мг) на довжину обгорілої частини (см) $m \cdot L$.

Таблиця 1.5 – Коксове число полімерів

Полімер	Коксівне число, %
ПЕ, ПП	0
ПММА, ПС	0
ПВХ	5
ЕС	5–20
ПЕФ	10
ПУ	10–20
ПЕТФ	17
ПК	19
ФФС	49–54

Випробування проводять за допомогою приладу Шрамма і Цебровського (рис. 1.16), який складається з перекидаючого пристосування з укріпленням на ньому силітовим стрижнем діаметром 8 мм і довжиною робочої частини 100 мм. Стрижень має металізовані кінці, до яких приєднані клєми з проводами, що підводять електричний струм. Зразок укріплюється в горизонтальному положенні на металевій стійці, що пересувається, за допомогою спеціального затискача і стикається з нагрітим стрижнем за допомогою відкидного пристрою.

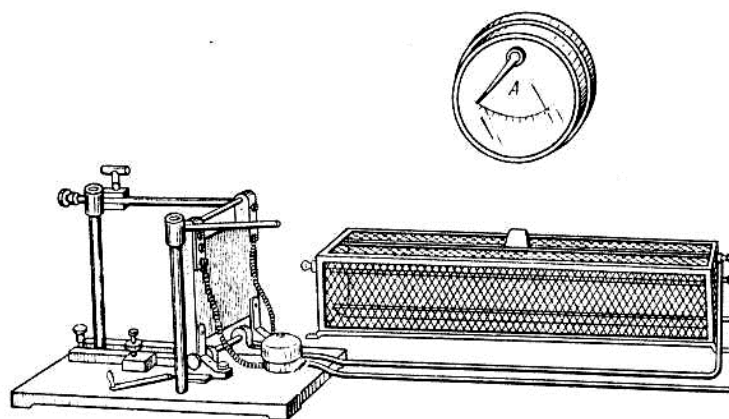


Рисунок 1.16 – Прилад Шрама–Цебровського для визначення стійкості пластмас до дії розжарення (жаростійкості)

Умовно встановлено шість ступенів жаростійкості по Шрамму і Цебровському: від 0 до 5. Якісний показник 0 характеризує сильно горючі пла-

стмаси, а 5 – практично негорючі (визначають умовну безрозмірну величину $IR = \lg 10^5/mL$).

Зразок має вигляд бруска розміром $120 \times 10 \times 4$ мм.

1.7. Механічні випробування пластмас

Мета цих випробувань – виявити поведінку матеріалу під навантаженням і встановити межі міцності матеріалу при різних видах деформації від навантажень, що руйнують зразки.

До механічних випробувань належать короточасні випробування на міцність і на деформованість при розтягу, стисненні, вигині, зрізі [1, 6–10]. При цьому важливе значення має характер прикладення навантаження – динамічний або статичний.

Статичними називаються умови, при яких швидкість приросту прикладеного до фізичного тіла навантаження або відповідно швидкість деформації, що розвивається при цьому, така, що воно знаходиться в рівновазі, тобто діючі на нього активні (зовнішні) і реактивні (внутрішні) сили рівні. Дотримання таких умов визначає необхідність узгодження швидкості навантаження з деформаційною реакцією полімерного матеріалу. Умови проведення статичних випробувань пластмас на міцність визначені відповідними стандартами.

Динамічними називають умови, при яких зовнішня енергетична дія на полімерний матеріал змінюється за величиною і знаком, причому імпульс дії τ значно менший часу релаксації r ($\tau < r$). У динамічних умовах полімерний матеріал знаходиться в нерівноважному, нерелаксованому стані, у зв'язку з чим поводить інакше, ніж при статичному навантаженні.

Динамічні навантаження можуть бути багатократними циклічними і однократними або ударними.

Під динамічним навантаженням проводять визначення властивостей, наприклад, із застосуванням маятникового копра, основною частиною якого є важкий маятник, що має бойок у вигляді клину, і в нижній частині траєкторії маятника на опорах поміщається зразок досліджуваного полімеру.

До механічних випробувань належать:

- 1) визначення ударної в'язкості, або міцності при ударному вигині;
- 2) випробування на статичний вигин, розтягування, стиснення;

- 3) визначення модуля пружності при розтягуванні, стискненні, вигинанні;
- 4) визначення твердості полімерів;
- 5) визначення зносостійкості.

Для проведення механічних випробувань статичним навантаженням служать розривні або універсальні машини, які складаються з наступних основних вузлів: станини, захватно-упорних пристосувань, в яких встановлюється зразок; зовнішнього механізму, що здійснює додавання статично зростаючого зусилля на зразок; силовимірjuвального механізму, який показує величину зусилля, прикладеного до зразка в кожен даний момент; реєструючого механізму, що здійснює запис зміни зусилля або деформації в часі, і приводу з широкою варіацією швидкостей руху робочих органів.

Форма і розміри зразків для механічних випробувань передбачаються відповідними стандартами на пластмаси, де також містяться умови і режими виготовлення зразків. Перед випробуваннями зразки кондиціонують.

При випробуванні пластмас *на розтягування* використовуються зразки у вигляді двосторонніх лопаток або гантелей. При випробуванні плівок допускається вживання зразків у вигляді відрізків стрічок.

У випробуваннях *на міцність* при стисненні використовуються зразки у вигляді стовпчиків круглого або прямокутного перетину. Залежно від деформативності руйнування пластмасових зразків відбувається по-різному. При стисненні зразків з високомолекулярних жорстких полімерних матеріалів вони руйнуються по площині найбільших дотичних напруг, розташованих по діагоналі подовжнього перетину. Руйнування зразків таких пластмас починається з утворення мікротріщин, осі яких тяжіють до вектора докладеного зусилля або розташовуються під кутом до нього так, що в цілому вони утворюють смугу, розташовану в площині косого зсуву по головних дотичних напругах. Полімерний матеріал поблизу тріщин знаходиться в складнонапруженому стані одночасної дії стиснення, зсуву і частково розтягування. При злитті мікротріщин в магістральну тріщину відбувається руйнування зразка. Зразки пластмас з розвиненою пластичністю при стисненні набувають бочкоподібну форму. В площині найбільшої деформації також, як і у попередньому випадку, розвивається складнонапружений стан з одночасною дією як стиснення, так і розтягування в поперечному напрямі.

Унаслідок принципових особливостей випробувань деформація зразків, що стискаються, геометрично обмежена. В зв'язку з цим процеси рекристалізації або вимушеної високоеластичності не встигають виявлятися. Звідси низька структурна і технологічна чутливість цього виду випробувань.

Деформаційно-міцнісні особливості полімерних матеріалів при вигині визначаються двома методами: двохопорним вигином, коли зразок розташовується на двох опорах і навантажений зусиллям, діючим по осі симетрії опор, і консольним вигином, коли навантаження прикладено до вільного кінця защемленого зразка. Перший метод випробувань більш поширений.

Визначення ударної в'язкості

Ударна в'язкість за Шарпі, або міцність при ударному вигині – це робота удару, необхідна для руйнування стандартного зразка, віднесена до одиниці площі його поперечного перетину (ГОСТ 4647-80, ISO 0160), кДж/м^2

$$a = A/S,$$

де A – робота, витрачена на руйнування зразка, кДж ; S – площа поперечного перетину зразка, м^2 .

Випробування проводять на маятниковому копрі (рис. 1.17), забезпеченому опорами, на яких встановлюється зразок стандартних розмірів: $120 \times 15 \times 10$ мм або $50 \times 6 \times 4$ мм.

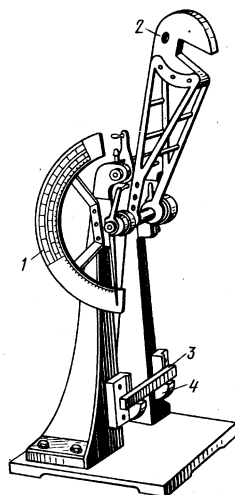


Рисунок 1.17 – Маятниковий копер:

1 – шкала; 2 – маятник; 3 – зразок; 4 – опори

Відстань між опорами має бути 40 мм для зразків завтовшки менше 5 мм і 70 мм – для зразків завтовшки більше 5 мм. Зразок укріплюють на двох опорах маятникового копра так, щоб удар маятника припадав на широкий бік бруска і ніж маятника ударяв по середині зразка. У верхньому положенні маятник закріплюється спеціальною клямкою. При падінні маятник зустрічає в найнижчій точці падіння зразок, ударяє його своїм краєм, що скошений під кутом 30° і має закруглення радіусом 2 мм, розбиває зразок і відхиляється в інший бік на деяку висоту. При своєму русі вгору маятник тягне із собою або рухому стрілку, яка фіксує на шкалі підйом маятника в кутових градусах, або движок, який безпосередньо показує роботу в кДж. Різниця між висотою підйому маятника до і після проведення випробування показує роботу удару, необхідну для руйнування зразка.

Міцність при ударному вигині консольно-закріпленого зразка за Ізодом визначається при руйнуванні цього зразка з надрізом ударом маятника уперек зразка (ГОСТ 19109-84). Ударна в'язкість в кДж/м визначається як робота, витрачена на руйнування зразка, віднесена до одиниці його ширини:

$$a_k = A/b,$$

де A – робота, що витрачена на руйнування зразка з надрізом, кДж; b – ширина зразка, м.

Для порівняльних випробувань пластмас визначення ударної в'язкості можна також проводити на приладі типу Дінстат. Тут використовуються зразки розміром $15 \times 10 \times 1,5\text{--}4,5$ мм без надрізу або з надрізом на глибину $1/3$ товщини зразка заввишки 0,8 мм. Надріз виконують різцем або фрезою на відстані 5,5 мм від краю зразка. Зразки з надрізом встановлюють у приладі так, щоб при ударі ніж маятника торкнувся зразка з боку надрізу. Визначають ударну в'язкість зразка з надрізом або ударну в'язкість зразка без надрізу.

Випробування на статичний вигин (ГОСТ 4648-71, ISO 0178)

Міцністю при статичному вигині називають здатність матеріалу чинити опір дії навантаження, що вигинає, до певної межі, після чого руйнується зразок. При випробуваннях на статичний вигин визначають:

1) *руйнівну напругу при вигині* в МПа як відношення моменту вигинання, до моменту опору поперечного перетину зразка (до стадії руйнування зразка), і прогин у момент руйнування в мм;

2) вигинаюче напруження в МПа при заданій величині прогину, рівній 1,5 товщини зразка (для пластмас, що не руйнуються при вигинанні);

3) максимальну напругу в МПа при вигинанні для пластмас, у яких навантаження проходить через максимум при заданій величині прогину або до досягнення цієї величини.

Стандартний зразок має, як правило, розміри: 80Ч10Ч2–6 мм. Якщо неможливо виготовити зразок з вказаними розмірами, застосовують зразки із співвідношенням довжини і товщини в межах $L \geq 20h$, а ширину зразка b вибирають залежно від його товщини:

h , мм	b , мм
1–3	20
3–5	10
5–10	15

Випробування проводять на розривній машині типу РПУ-1. Брусок полімеру широкою стороною вільно укладають на дві опори, відстань між якими встановлюють згідно з співвідношенням $L = 16 h$. До середини зразка прикладають силу, що під прямим кутом його вигинає. У момент руйнування зразка на циферблаті приладу фіксують величину прогину в мм і вигинаюче навантаження в Н.

Вигинаюче напруження обчислюють за формулою, МПа

$$\sigma_i = M/w,$$

де M – вигинаючий момент, Н·мм; w – момент опору перетину зразка, мм³.

Вигинаючий момент M обчислюють за формулою

$$M = FL/4,$$

де L – відстань між опорами, мм; F – навантаження, Н.

Момент опору зразка W обчислюють за формулою, мм³

$$W = bh^2/6,$$

де h – товщина зразка, мм; b – ширина зразка, мм.

Звідси

$$\sigma_i = 3FL/2bh^2.$$

Для порівняльних випробувань руйнівну напругу при вигинанні можна визначати і на приладі типу Дінстат.

Випробування на стиснення

Міцністю при стисненні називається здатність матеріалу чинити опір стискуючому навантаженню до моменту, коли наступить руйнування зразка:

$$y_{\text{ст}} = F/S,$$

де S – площа поперечного перетину, мм^2 ; F – навантаження, Н.

Зразки полімерів мають вид циліндриків діаметром 10 мм і заввишки 15 або 30 мм або брусків з основою 10×10 і заввишки 15 мм.

Визначення міцності при стисненні проводиться на універсальній розривній машині типу РПУ-1.

Для характеристики матеріалів, які не руйнуються при стисненні, визначають *напругу при заданій відносній деформації стиснення* (МПа). Розраховують відношення навантаження на момент досягнення заданої величини деформації стиснення, яка становить 25 %, до площі первинного поперечного перетину зразка.

Випробування на розтягування

Найчастіше визначають такі показники, як міцність при розриві або руйнівна напруга при розтягуванні $y_{\text{рр}}$, Мпа, і відносне подовження при розриві $\sigma_{\text{рр}}$, %, (ГОСТ 11262-80, ГОСТ 10354-82, ISO 527-2).

Руйнівна напруга при розтягуванні або міцність при розриві – відношення навантаження, при якому руйнувався зразок при розтягуванні, до площі первинного поперечного перетину зразка, МПа

$$\sigma_{\text{рр}} = F/S.$$

Відносне подовження при розриві – відношення приросту розрахункової довжини зразка $\Delta l_{\text{ор}}$, зміряного у момент розриву, до початкової розрахункової довжини l_0 , %:

$$\varepsilon_{\text{рр}} = (\Delta l_{\text{ор}} / l) \cdot 100.$$

Випробування проводять на розривній машині типу РПУ-1.

Залежно від виду випробувань зразки мають різну форму (рис. 1.18) і розміри (таблиця 1.6).

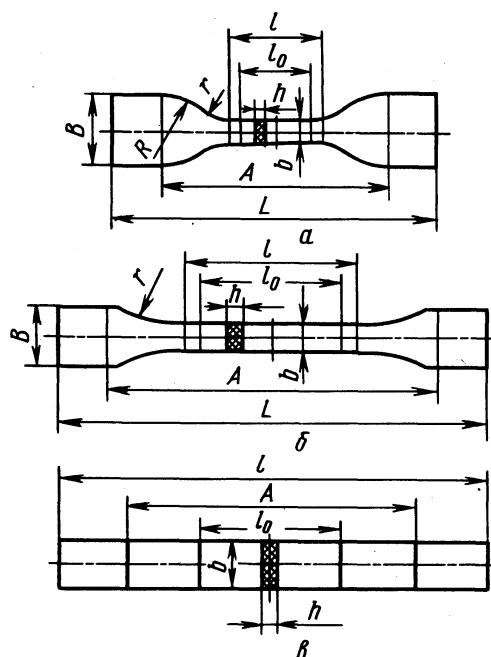


Рисунок 1.18 – Форма зразків для визначення відносного подовження при розриві полімерів

Таблиця 1.6 – Форма і розміри зразків при випробуванні на розтягання

Параметр зразка	Розміри зразків типу (див. рис. 1.16)		
	a	B	B
Загальна довжина L , не менше	115	150	250
Ширина головки B	25	20	15
Довжина робочої частини l	33	60	—
Ширина робочої частини b	6	10	15
Радіуси скруглення:			
r	14	60	—
R	25	—	—
Відстань між мітками A , що відзначають положення ребер захоплювачів на зразку	80	115	170
Товщина робочої частини h	Не більше 3	Не більше 10	Не більше 6
Розрахована довжина l_0	25	50	50

Визначення модуля пружності

Модуль пружності – це міра жорсткості матеріалу, що характеризується опором розвитку пружних деформацій і рівна відношенню приросту напруги до відповідного приросту відносної деформації. Залежно від виду напруги розрізняють модуль пружності при розтягуванні, стисненні і вигинанні (ГОСТ 9550-81).

Методика визначення *модуля пружності при розтягуванні* або при стисненні передбачає вимірювання деформації зразка при багатократній (шестикратній) дії напруги, що дає можливість отримати більш глибоке уявлення про міцнісні характеристики пластмас при експлуатації їх у динамічних умовах. Зразки полімерів мають форму і розміри, що вказані на рис. 1.19.

Модуль пружності при вигині (ISO 178) визначають на зразках тих же розмірів і використовують ту ж випробувальну машину, що і при визначенні вигинаючого напруження. Машина повинна забезпечувати швидкість зближення навантажуючого наконечника і опор, яка відповідна швидкості деформації зразка 1 % за хв.

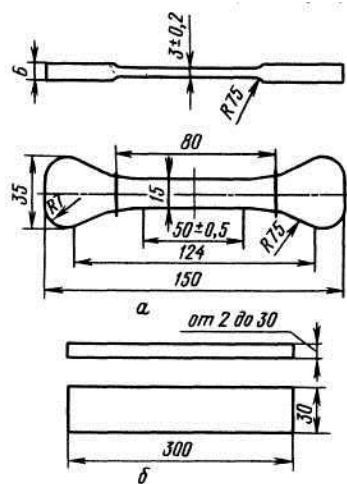


Рисунок 1.19 – Форма і розміри зразків для визначення модуля пружності при випробуванні на розтягування

Випробування проводять по триточковій і чотирьохточковій схемі. При навантаженні по триточковій схемі випробовуваний зразок навантажують наконечником в середині відстані між опорами (рис. 1.20). Прогин вимірюють

в середині відстані між опорами. Величину прогину оцінюють за розміром переміщення рухомої частини навантажувального пристрою.

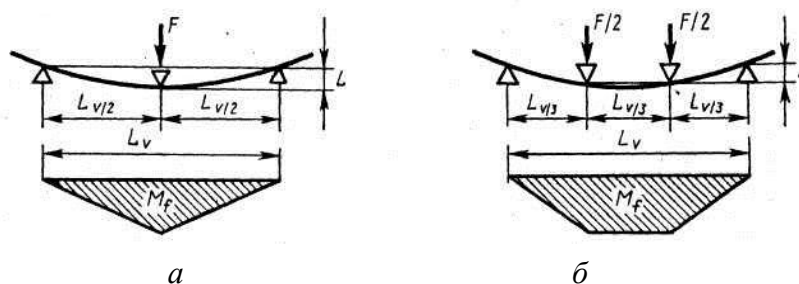


Рисунок 1.20 – Триточкова (а) і чотирьохточкова (б) схеми навантаження зразків полімеру при визначенні модуля пружності при вигині:

F – навантаження; L_v – відстань між опорами; L – прогин; M_f – епюра моменту

При навантаженні по чотирьохточковій схемі випробовуваний зразок навантажують парою наконечників, розташованих в середній третині відстані між опорами. Величину прогину визначають відповідно до рис. 1.20.

Модуль пружності при вигині, МПа, обчислюють для триточнової схеми

$$E_{\text{виг}} = L_v^3 (F_2 - F_1) / 4bh^3 (z_2 - z_1)$$

і для чотирьохточкової схеми

$$E_{\text{виг}} = 0,185 L_v^3 (F_2 - F_1) / bh^3 (z_2 - z_1),$$

де L_v – відстань між опорами, мм; F_2 – навантаження при відносній деформації крайніх волокон 0,3 %, Н; F_1 – навантаження при відносній деформації крайніх волокон 0,1 %, Н; b – ширина зразка, мм; h – товщина зразка, мм; z_2 – вигин зразка, відповідний відносній деформації крайніх волокон 0,3 %; z_1 – вигин зразка, відповідний відносній деформації крайніх волокон (0,1 % мм).

Модуль пружності при розтягуванні (ISO 527-2) визначається за формулою:

$$E_p = l_0 (F_2 - F_1) / S (\Delta l_2 - \Delta l_1),$$

де F_2 – навантаження, відповідне відносному подовженню 0,3 %, Н; F_1 – навантаження, відповідне відносному подовженню 0,1 %, Н; l_0 – розрахункова довжина зразка, мм; S – площа початкового поперечного перетину зразка, мм²; Δl_2 – подовження, відповідне навантаженню F_2 , мм; Δl_1 – подовження, відповідне навантаженню F_1 , мм.

Визначення твердості

Під твердістю розуміють здатність матеріалу чинити опір зосередженій на його поверхні нарузі. Зазвичай твердість визначають вдавленням сталеві кульки під дією заданого навантаження в поверхню випробовуваного зразка (ГОСТ 4670-77, Astm-d 2583, ISO 2039-1). Твердість оцінюють як відношення сили, під дією якої вдавлюється кулька, до розміру відбитку, що утворився при втискуванні.

Твердість характеризує механічні властивості поверхні. У зв'язку з цим її значення пов'язано з фізико-механічними характеристиками матеріалу і, отже, з його фізико-хімічними особливостями, складом і умовами зовнішньої енергетичної дії (температура, величина і швидкість додатку зусилля, наявність інших зовнішніх чинників). По значенню твердості визначають можливі шляхи ефективного використання пластмаси.

М'які еластичні пластмаси, що мають низьку твердість, можуть використовуватися як герметизуючі, ущільнювачі, прокладкові матеріали. Тверді полімерні матеріали застосовують для виготовлення деталей конструкційного призначення: зубчатих коліс, важко навантажених підшипників, гальмівних систем, деталей різьбових з'єднань та ін.

Метод вимірювання твердості застосовують і в технологічних цілях, наприклад, для оптимізації вмісту пластифікатора, кількості і типу наповнювача, умов переробки у виробі.

Твердість характеризує деякі важливі властивості пластмас: модуль пружності, значення коефіцієнта Пуассона, межу текучості і руйнуючу напругу.

Істотні переваги методу вимірювання твердості полягають в його простоті, відтворюваності, малій трудомісткості. Крім того, вимірювання твердості не супроводжується руйнуванням зразка або реального виробу. Відомі методи визначення твердості відрізняються геометрією індентора і умовами

вимірювання глибини відбитку – після зняття навантаження або у момент додання навантаження.

За методом *Брінелля* вдавлюють сталеву кульку, по методу *Роквелла* (ISO 2039-2) – алмазний або металевий конус, по методу *Віккерса* – алмазну піраміду. Заміряють або глибину вдавлювання індентора (h), або розміри одержуваного відбитку (l, d).

Розмір відбитку вимірюють оптичним способом, для чого зразок розвантажують і індентор забирають. У пластмасовому зразку за час цих подій відбувається відновлення пружної деформації, внаслідок чого розмір відбитку відрізняється від дійсного, що досягнутий при вдавлюванні індентора. За результатами вимірювань, як правило, в цих випадках дійсне значення твердості виявляється меншим за обчислене. Крім цього, на величину твердості будуть значно впливати в'язко-пружні та релаксаційні властивості пластика. Тому згідно з ГОСТ 4670-70 для визначення твердості пластмас використовується метод Брінелля із заміром глибини вдавлювання в зразок кульки із загартованої сталі діаметром 5 мм. При стандартних вимірюваннях навантаження на кульку встановлюється з умови вдавлювання його на глибину не менше 0,15 мм, але не більш 0,35 мм. Тривалість додавання зусилля – 2 хв, точність відліку глибини вдавлювання – не менше 0,01 мм.

Поверхнева твердість за Брінеллем обчислюється на приладі Брінелля і визначає здатність полімерного матеріалу чинити опір проникненню в нього сталевій кульки діаметром 5 мм під дією навантаження 0,5 кН протягом 60 с. Вимірюють глибину відбитку за допомогою індикатора. Глибина вдавлювання кульки до моменту закінчення 60 с має бути постійною.

При оцінці *твердості за Брінеллем* зразок у вигляді плоскопаралельної пластинки або таблетки товщиною не менше 2 мм і шириною не менше 15 мм (рис. 1.21) встановлюють на столик прилада і обертанням маховика піднімають гвинт до зіткнення зразка з індентором. При цьому виникає зусилля попереднього притиснення зразка величиною до 10 Н. Далі під дією змінних вантажів на навантажуючому важелі на зразку створюється зусилля, що задається.

Для плавного неударного навантаження служить гідравлічне гальмо. Глибина вдавлювання індентора визначається індикатором годинного типу. Усі пристрої твердоміра розташовані в масивному корпусі.

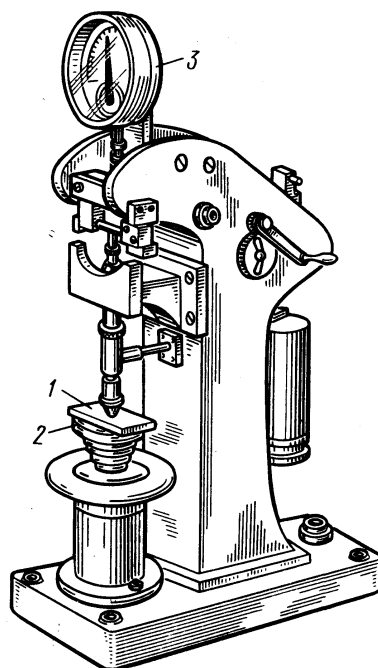


Рисунок 1.21 – Прилад Брінелля для визначення твердості полімерів
1 – зразок; 2 – столик; 3 – індикатор годинного типу

Значення твердості за Брінеллем (НВ, МПа) розраховують за рівнянням:

$$HB = N / \pi dh,$$

де N – зусилля, яке прикладено до індентора, Н; d – діаметр кульки, мм; h – глибина вдавлювання кульки, мм.

Пружність і пластичність матеріалу вимірюють після розвантаження індентора без зміни положення зразка [9].

Відлік залишкової деформації h_1 здійснюють через 60 с після зняття навантаження.

$$Y = (h - h_1) \cdot 100/h.$$

Значення пластичності Π оцінюють із співвідношення

$$Y + \Pi = 100 \, \%.$$

За відомими показниками h и h_1 можна оцінити приблизно величину модуля пружності при стисненні:

$$E = N / 3h_1 \sqrt{hd}.$$

Величина коефіцієнту Пуасона (ν) оцінюється за рівнянням:

$$\nu = \sqrt{1 - (4K_h dE / 6N)},$$

де $K_h = 1 - (h_1/h)$.

Відоми емпіричні залежності для оцінки руйнуючого напруження σ_p або межі текучості σ_T через значення НВ:

$$\sigma_p = 0,87HB^{0,93};$$

$$\sigma_T = 0,35HB^{0,93}.$$

Вивчення твердості при різних температурах дозволяє одержати інформацію про поведінку полімерного матеріалу в різних умовах експлуатації.

Значний об'єм інформації являють результати випробувань на твердість в агресивних умовах. Зразки поміщають у бюкси, наповнені відповідним хімічно активним середовищем, і періодично випробовують в однакових умовах навантаження і швидкості додатку зусилля. Нагляд за пластичністю і пружністю дозволяє оцінити хоча б у першому наближенні кінетику розвитку процесів деструкції і прогнозувати довговічність роботи виробу.

Для каучукоподібних полімерів визначають твердість за Шором А на приладі ТИР (ГОСТ 24621-81). Сталевий штифт приладу має форму усіченого конуса і за допомогою стандартної пружини вдавлюється в матеріал до моменту урівноваження сили виштовхування голки із зразка полімеру тиском пружини. Твердомер установлюють у спеціальне пристосування, що дозволяє створювати притискне зусилля від 10,0 до 12,5 Н, або на нього монтують центрований по осі індентора вантаж масою від 1,00 до 1,25 кг. Допускається навантажувати твердомір вручну. Умовна шкала має 100 ділень (твердість визначається в умовних одиницях). Зразки мають форму диска або квадрата діаметром або стороною не менше 36 мм і товщиною не менше 2 мм.

Мікротвердість полімерів визначається на приладі мікротвердоміра ПМТ-3 вдавлюванням діамантової піраміди в досліджуваний матеріал під дією навантаження 0,2–0,5 Н протягом 10–30 с (ГОСТ 9450-78). Наконечник має форму чотиригранної піраміди з підставою у вигляді рівностороннього трикутника. Існує метод *відновлюваного* відбитку і метод *невідновленого* відбитку. У методі відновленого відбитку розмір відбитку наконечника визначають після зняття навантаження, а в методі невідновлюваного відбитку розмір відбитку визначають у момент дії навантаження. У обох випадках показник мікротвердості HV в МПа визначається діленням навантаження P (у Н) на умовну площу бічної поверхні отриманого відбитку S (у мм^2).

Визначення зносостійкості полімерів

Зносостійкість полімерів оцінюється шляхом визначення масового зносу зразків і показника стирання на установці АПГІ у результаті тертя поверхні зразка полімеру, що рухається по шліфувальній шкірці, закріпленій на валу приладу (ГОСТ 11012-69). Одночасно куліса, в якій закріплений зразок полімеру, здійснює обертальні рухи. Таким чином, зразок здійснює шлях тертя по шліфувальній шкірці завдовжки 40 м за один прохід. Еталонна шліфувальна шкірка має марку 14А і зернистість М-40. Для нееталонної шкірки визначається поправковий коефіцієнт за допомогою контрольної цинкової пігулки (марка цинку ЦО), яка має діаметр 16 мм і висоту 10 мм, так само, як і зразок полімеру.

Показник стирання зразка або зменшення об'єму на 1 м шляху стирання визначається за формулою, $\text{мм}^3/\text{м}$

$$V_i = k \cdot \Delta G \cdot 1000 / \rho L,$$

де k – поправочний коефіцієнт нееталонної шліфувальної шкірки, $k = 0,013 / \Delta G_k$; ΔG_k – масовий знос контрольної цинкової пігулки, г; ΔG – масовий знос зразка, г; ρ – густина полімеру, $\text{г}/\text{см}^3$; L – довжина шляху стирання, м.

1.8. Випробування полімерних плівок

З фізико-механічних властивостей у плівок визначають: руйнівну напругу при розтягуванні, відносне подовження при розриві (ГОСТ 14236-71),

опір розриву (ГОСТ 11262-80), стійкість плівки до удару вільно падаючим вантажем (ГОСТ 25250-88). Крім того, визначають водопоглинання, паропроникність, змочуваність (D2587-67). Для випробувань руйнівної напруги при розтягуванні, відносного подовження і опору роздиру зразки мають форму прямокутної смужки завдовжки 150 мм, шириною 10–25 мм і товщиною, рівною товщині випробуваної плівки. Розрахункова довжина (довжина бази) становить 50 мм. Випробування проводять на розривній випробувальній машині аналогічно стандартним випробуванням зразків у вигляді брусків. Швидкість розсовування захоплень випробувальної машини має бути 100 мм/хв при визначенні σ_{pp} і ε_{pp} і 500 мм/хв при визначенні опору роздиру σ_p .

В центрі бічної поверхні зразка плівки при випробуваннях опору роздиру здійснюють за допомогою леза бритви один надріз завглибшки 0,5 мм, зразок закріплюють в затиски випробувальної машини і проводять розтягування до руйнування.

Опір розриву, Н/мм, обчислюють за формулою

$$\sigma_p = P/h,$$

де P – максимальне навантаження, Н; h – товщина зразка, мм.

Стійкість плівки до удару вільно падаючим вантажем визначається на приладі (рис. 1.22) з укріпленням вантажем у вигляді бойка з круглою головкою діаметром 50 мм з неіржавіючої сталі.

До центру головки кріпиться стрижень, на якому поміщають знімні вантажі. Плівка закріплюється в кільцевих затискачах (внутрішній діаметр 127 мм, зовнішній – 167 мм). Відстань від ударяючої поверхні вантажу до поверхні зразка становить 1524 мм. Вагу бойка (P) встановлюють, виходячи з номінальної товщини плівки: $P = 25h$.

Критерієм руйнування зразка служить наявність тріщин у вигляді отворів в місці удару бойка, видимих неозброєним оком у розсіяному світлі. Плівка вважається за ту, що витримала випробування, якщо з 10 випробувань зразків руйнувалося не більше 5 (50 %).

Паропроникність визначається гравіметричним методом в кліматичній камері, що забезпечує задану температуру і відносну вологість повітря (65–90 %). Прилад для визначення паропроникності складається з чашки, шаб-

лону і кришки, виготовлених з некорозійного міцного і легкого матеріалу, непроникного для пари води, наприклад, анодованого алюмінію. Циліндрична частина чашки має глибину 15–20 мм і закінчується фланцем, по якому проходить кільцевий жолоб для заливки клейового складу.

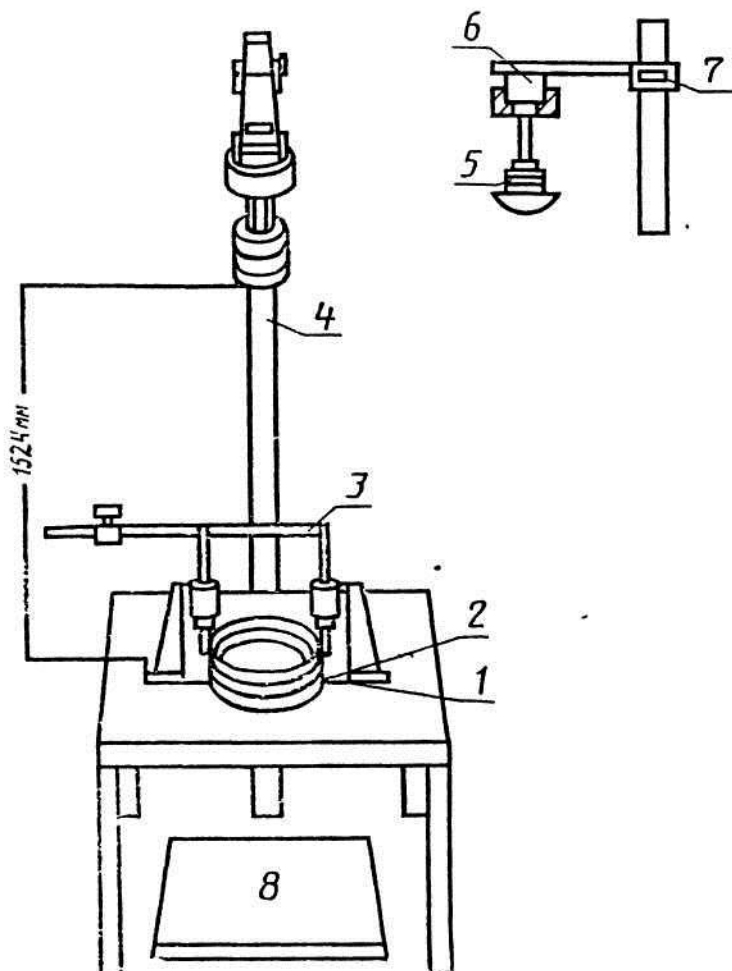


Рисунок 1.22 – Прилад для визначення стійкості плівок до удару вільно падаючим вантажем: 1 – зразок; 2 – затискувальне кільце; 3 – затискувальне пристосування; 4 – опорний стояк; 5 – вантаж; 6 – тримач вантажу; 7 – рухомий кронштейн; 8 – лист гуми

Шаблони для випробувань можуть застосовуватися кільцеві або дискові. Внутрішній діаметр чашки має дорівнювати зовнішньому діаметру дискового шаблону. Шаблон повинен обмежувати поверхню зразка, через яку проходять пари води. Внутрішній діаметр кільцевого шаблону дорівнює 80 мм (допускається й інший, але не менше 56 мм).

Притискним кільцем прикріплюють зразок плівки до фланця, яким забезпечена чашка у верхній частині. Кришка повинна закривати прилад щільно, щоб при зважуванні не відбувалося втрати маси пари води.

Зразки плівок для випробувань вирізують у формі диска. Діаметр зразка D_1 обчислюють за формулою:

$$D_1 = D + b,$$

де D – внутрішній діаметр чашки, мм; b – ширина жолоба, або фланця верхньої частини чашки, мм.

Випробовувана площа зразка становить 50 см^2 (може бути й інший розмір, але не менше 25 см^2).

Для підготовки приладу з кільцевим шаблоном в кільцевий жолоб вводять восковий клейовий склад до рівня верхньої плоскості кільця. Потім на дно чашки приладу з кільцевим або дисковим шаблоном поміщають поглинач. Шар поглинача вирівнюють постукуванням. Рівень його не повинен доходити на 3–4 см до зразка в процесі його випробування.

Рецептура воскового клейового складу, мас.ч.:

- 1) мікрокристалічний віск – 60;
очищений кристалічний парафіновий віск – 40.
- 2) натуральний бджолиний віск – 70;
парафін – 30.
- 3) мікрокристалічний віск – 90;
пластифікатор – 10.

Як поглинач використовується гранульований селікагель з розміром гранул 1,5–5,0 мм, зневоднений при температурі 140–150 °С протягом 2 год, або зневоднений хлорид кальцію з розміром гранул 1,5–4,0 мм.

У центрі приладу поміщають зразок плівки, на який накладають диск або кільцевий шаблон.

При застосуванні кільцевого шаблону на нього накладається вантаж і в кільцеподібний простір, утворений зовнішньою поверхнею кільця шаблону і внутрішньою поверхнею стінки кільцевого жолоба, вводять розплавлений восковий клейовий склад так, щоб він доходив до рівня верхньої плоскості кільця.

При застосуванні дискового шаблону після накладення зразка піпеткою рівномірно вводять у кільцевий жолоб розплав воскового клейового складу. Рівень складу повинен доходити до верхньої поверхні дискового шаблону. Дисковий шаблон обережно знімають, а кільцевий залишають на зразку до кінця випробувань. Потім прилад закривають кришкою.

Паропроникність плівки визначають по одному з режимів, указаних у табл. 1.7

Прилад із зразком поміщають в кліматичну камеру, в якій встановлений один з режимів, вказаних в табл. 1.1, знімають кришку і витримують протягом 24, 48, 96 год. Через вказані інтервали прилад закривають кришкою, виносять з камери, охолоджують до кімнатної температури і зважують.

Таблиця 1.7 – Режими випробувань плівок на паропроникність

Насичений розчин солі	Параметри режиму	
	Температура повітря, °C	Відносна вологість повітря %
Тартрат дигідрат натрію $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$25 \pm 0,5$	90 ± 2
KNO_3 ; $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$38 \pm 0,5$	90 ± 2
NaCl	$25 \pm 0,5$	75 ± 2
KCl	$20 \pm 1,0$	65 ± 2

За наслідками випробувань будують графік залежності зміни маси від часу. Випробування вважаються закінченими, якщо не менше трьох послідовних точок утворюють пряму.

Паропроникність q за 24 год, г/м^2 , обчислюють за формулою

$$q = 240 \cdot \Delta m / (S \cdot \Delta t),$$

де Δm – збільшення маси чашки за даний час, мг; Δt – час, за який досягнуте відповідне збільшення маси чашки, ч; S – випробовувана площа зразка, см^2 .

Визначення змочуваності поліетиленових і поліпропіленових плівок (D2587-67). Тестування змочуваності плівок необхідне для оцінки можливості нанесення друку на плівки і наклеювання цих плівок. Даний метод визначення змочуваності дозволяє оцінити абсорбцію кольорового фарбника і передбачувану адгезію шару склеювальної речовини або іншого покриття на плівці.

Змочуваність поліетиленових і поліпропіленових плівок оцінюється за припиненням скорочення рідини для тестування, нанесеної на поверхню плівки.

Зразок плівки для випробувань має вигляд смужки розміром 800х20.

Як рідину для тестування використовують 8 складів, отриманих змішенням формаміду (поверхневий натяг 58 дин/см) і етилового моноефіру етиленглюкози (поверхневий натяг 30 дин/см) у різних співвідношеннях (див. табл. 1.8).

Таблиця 1.8 – Склад рідини для тестування плівок на змочування

Вміст формаміду, об. %	Вміст етилового моноефіру етиленглюкози, об. %	Поверхневий натяг, дин/см
1 90,7	9,3	50
2 85,3	14,7	47
3 78,0	22,0	44
4 67,5	32,5	41
5 54,0	46,0	38
6 35,0	65,0	35
7 10,5	89,5	32
8 0	100	30

Щоб поширення рідини по поверхні плівки було візуально помітніше, до кожного розчину додають 1 г/л індикатора, наприклад Victoria blue.

Точка змочуваності дорівнює номеру тестового розчину, при якому розподіл розчину по поверхні продовжується принаймні 2 с. Рідина на одиницю меншого номера так само вже не розподіляється.

При проведенні тесту близько $0,5 \text{ см}^3$ розчину для випробувань дозується і розподіляється по випробовуваній поверхні площею близько 20 см^2 .

Тест починається з рідини № 4. Якщо вона залишається розподіленою протягом більш 2 с після нанесення, слід покроково переходити до розчинів з меншими номерами, поки рідина не почне залишатися розподіленою протягом менше 2 с.

Якщо рідина залишається розподіленою протягом менше 2 с, покроково рухаються у бік збільшення номерів, поки рідина не почне залишатися розподіленою протягом більше 2 с.

1.9. Визначення пластоеластичних властивостей еластомерів і гум

Еластичність – це здатність еластомерів і гум повертати частину енергії, наданої при ударах, поштовхах і інших короткочасних діях. Втрати енергії при цьому пов'язані з характерним для еластомерів і гум явищем гістерезису. Механічна енергія, витрачена на деформацію, частково повертається при розвантаженні зразка завдяки перетворенню деформації. Втрата поверненої пружної енергії, в порівнянні з витраченою механічною, пояснюється необоротним розсіянням її у вигляді теплової енергії унаслідок процесів внутрішнього тертя в матеріалі – гістерезисі [11, 12].

Визначення *еластичності, або пружності відскоку*. Суттю випробування є визначення величини відскоку бойка маятника приладу, падаючого з певної висоти на випробуваний зразок.

Енергія удару W , витрачена на деформацію зразка, дорівнює потенційній енергії маятника, піднятого на висоту h_0 (роботою тертя на вісь маятника нехтують):

$$W = mgh_0,$$

де m – маса маятника; g – прискорення сили тяжіння; h_0 – висота падіння.

Енергія W_1 , повернена зразком,

$$W_1 = mgh_1$$

де h_1 – висота відскоку маятника від зразка.

Еластичність ε , або пружність відскоку, виражається відношенням поверненої енергії до витраченої, %:

$$\varepsilon = (W_1/W) \cdot 100 = (h_1/h_0) \cdot 100 = (1 - \cos \alpha_1 / (1 - \cos \alpha_2)) \cdot 100,$$

де α_1 – кут падіння маятника; α_2 – кут відскоку маятника.

Зразками для випробувань служать диски або паралелепіпеди завтовшки 3 мм і діаметром або стороною не менше 40 мм з твердістю по Шору А, рівною 30–85.

Визначення пластоеластичних властивостей еластомерів і гум на дефометрі

Пластоеластичні властивості каучуків і гум, що визначаються на дефометрі, характеризуються такими показниками, як жорсткість по Дефо, залишкова деформація або відновлюваність, еластичне відновлення (ГОСТ 10201–75).

Суть методу полягає в осьовому стискуванні стандартного зразка каучуку або гуми у вигляді циліндра діаметром 10 мм і заввишки 10 мм між паралельними плитами стаціонарним навантаженням до висоти 4 мм протягом 30 с при температурі 80 °С.

Дефометр є установкою, що складається з термокамери з транспортером, на якому переміщаються зразки. Прилад забезпечений важелями і знімними вантажами для здійснення навантаження на зразки до 200 Н, термометром, сигнальним годинником, індикаторним мікрометром. У термокамері знаходяться стискуючі майданчики діаметром 10 мм.

Зразки каучуку або гуми витримують в термостаті для прогрівання при 80 °С протягом 20–25 хв, а потім за допомогою важелів і знімних вантажів підбирають вантаж, під дією якого зразок протягом 30 с стискується до висоти 4 мм. Прибирають навантаження і після закінчення наступних 30 с вимірюють висоту зразка після відновлення.

Жорсткість по Дефо характеризується навантаженням, Н, необхідним для стискування стандартного зразка висотою 10 мм до висоти 4 мм (деформація 60 %) протягом 30 с при температурі 80 °С.

Залишкова деформація, або відновлюваність R , визначається різницею висоти зразка, мм, до випробування і після відновлення:

$$R = h_0 - h_2,$$

де h_0 – первинна висота зразка, мм ($h_0 = 10$ мм); h_2 – висота зразка після відновлення, мм.

Еластичне відновлення ЕД визначається різницею висот зразка після відновлення і після деформації на 60 % при 80 °С протягом 30 с:

$$\text{ЕД} = h_2 - h_1,$$

де h_1 – висота зразка під вантажем, відповідна деформації зразка на 60 %, мм ($h_1 = 4$ мм).

1.10. Визначення стійкості пластмас до дії хімічних середовищ

Суть методу полягає у визначенні зміни маси, лінійних розмірів і фізико-механічних властивостей стандартних зразків пластмас після витримки їх протягом певного періоду в різних реагентах (ГОСТ 12020-72).

Хімічні реагенти для випробувань вибираються з ряду: 5 %-на, 100 %-на оцтова кислота; 10 %-на лимонна кислота; 10 %-на, 35–38 %-на соляна кислота; 10 %-на молочна кислота; 10 %-на, 40 %-на, 70 %-на азотна кислота; 3 %-на, 30 %-на, 75 %-на, 98 %-на сірчана кислота; 100 %-на олеїнова кислота; ацетон; 10 %-ний, 25 %-ний аміак; 10 %-ний, 40 %-ний гідроксид натрію; 50 %-ний, 96 %-ний етиловий спирт; 3 %-ний, 30 %-ний пероксид водню; 10 %-ний хлорид натрію; дистильована вода та ін.

Температура випробувань вибирається з ряду, °С: 20, 23, 27, 40, 50, 55, 60, 70, 80, 85, 100, 125 і далі з інтервалом 25 °С.

Тривалість випробування вибирається з ряду: короткострокові випробування – 24 год; стандартні випробування – 7 діб; тривалі випробування – 16 тижнів. Проміжні вимірювання – 1; 2; 4; 8; 16; 24; 48; 96 год; 1; 2; 4; 8; 16; 26; 52; 78 тижнів; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 років.

Використовуються стандартні зразки полімерів для фізико-механічних випробувань або зразки у вигляді дисків діаметром 50 мм і товщиною 3 мм.

Кількість хімічного реагенту, залитого в скляний стакан або ексікатор, має бути узятє з розрахунку 8 мл на кожен квадратний сантиметр повної

поверхні випробовуваного зразка. Зразки поміщаються так, щоб вони не стикалися поверхнями один з одним.

Зразки зважують і визначають лінійні розміри до і після занурення в хімічні середовища. Після закінчення витримки зразків у заданому середовищі по необхідному режиму зразки обполіскують неагресивною рідиною (водою або розчинником), витирають тканиною або фільтрувальним папером і піддають аналізу.

Розраховують зміну маси:

$$\Delta M = (M_1 - M) \cdot 100/M,$$

де M_1 – маса зразка після витримки в хімічному реагенті, г; M – маса зразка до першого занурення в хімічний реагент, г.

Зміну лінійного розміру Δl у мм визначають за аналогічною формулою.

Потім будують графік $\Delta M = f(\tau)$ (τ – час, с) і визначають час τ_0 , за яке відбулося збільшення маси до $\Delta M_{\max}/2$.

Обчислюють коефіцієнт дифузії хімічного реагенту в зразку полімеру, $\text{см}^2/\text{с}$:

$$D = 0,0494(\tau_0/\delta^2)^{-1},$$

де δ – товщина зразка, см.

Далі обчислюють коефіцієнт сорбції хімічного реагенту в зразку полімеру, $\text{г}/\text{см}^3$:

$$S = M_p / V_{\max},$$

де M_p – маса хімічного реагенту, яка поглинена випробовуваним зразком, г; V_{\max} – об'єм випробовуваного зразка після закінчення випробування, см^3 .

$$M_p = M_{\max} - M;$$

$$V_{\max} = \pi d^2 \delta / 4,$$

де d – діаметр диска, см; δ – товщина диска, см.

Коефіцієнт проникності хімічного реагенту через зразки пластмас, г·см/см²·с, обчислюють за формулою

$$P = D \cdot S,$$

де D – коефіцієнт дифузії, см²/с; S – коефіцієнт сорбції, г/см³.

Зі зміною фізико-механічних показників здійснюється так звана попередня оцінка стійкості пластмас до дії хімічних реагентів:

$$\Delta G = (G_1 - G) \cdot 100 / G,$$

де G – значення показника зразків, що визначається у початковому стані до занурення в реагент; G_1 – значення показника після витримки зразка полімеру в реагенті. Попередня оцінка стійкості пластмас до дії хімічного реагенту проводиться відповідно до табл. 1.9

Таблиця 1.9 – Стійкість пластмас до дії хімічного реагенту

Тип пластмаси	Оцінка стійкості	Зміна показника, %
Термопласти	Хороша	від 0 до 10
	Задовільна	понад 10 до 15
	Погана	понад 15
Реактопласти	Хороша	від 0 до 15
	Задовільна	понад 15 до 25
	Погана	понад 25

1.11. Прискорені випробування полімерних матеріалів на корозійну агресивність

Одним з методів прискорених випробувань на корозійну агресивність є визначення концентрації іонів хлору, сульфат-іонів у водній витяжці з полімеру і рН водної витяжки. Водну витяжку отримують при кип'ятінні наважки полімеру масою 15 г в бідистиляті об'ємом 250 мл протягом 3 год. При отриманні водної витяжки для визначення іонів хлору і сульфат-іонів кип'ятіння здійснюють у присутності активованого вугілля.

Цей метод застосовують для визначення корозійної агресивності полімерних матеріалів по відношенню до металів.

Визначення концентрації іонів хлору у водневій витяжці проводять аргентометричним методом за допомогою нефелометрії. Заздалегіть будують калібрувальну криву залежності оптичної густини від концентрації іонів хлору на основі стандартного розчину хлористого калію (0,21 г KCl розчиняють у мірній колбі бідистилятом до 1000 см³). Для цього в мірній колбі місткістю 50 см³ відбирають проби стандартного розчину об'ємом 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 см³, додають по 8 см³ 1 %-го розчину азотної кислоти, по 8 см³ 1 %-го розчину азотнокислого срібла і доводять до мітки, а потім визначають світло пропускання розчину в кюветі з робочою товщиною 20 мм на фотоелектроколориметрі типу ФЕК-Н-57 із зеленим світлофільтром (довжина хвилі 500–530 нм). За результатами будують криву залежності світло пропускання від вмісту іона хлору в розчині, мг/мл. Проводячи аналогічні операції з аналізованим розчином, визначають його оптичну густину і за калібрувальним графіком обчислюють масову концентрацію іона хлору.

Визначення сульфат-іона у водній витяжці з полімеру засноване на утворенні опалесценції сірчаноокислого барію при взаємодії іонів барію з сульфат-іоном і подальшим порівнянням її зі стандартною шкалою. Для побудови стандартної шкали в мірній колбі місткістю 200 см³ розчиняють у дистильованій воді 0,0363 г сірчаноокислого калію. Масова концентрація сульфат-іона стандартного розчину в цьому випадку складатиме 0,1 мг/см³.

Далі відбирають у пробірки певну кількість (від 1 до 1,0 мл з інтервалом 0,1 мл) стандартного розчину сірчаноокислого калію, підливають по 1 см³ розчину 0,1 моль/дм³ соляної кислоти і по 1 см³ розчину хлористого барію. Аналогічні операції проводять з аналізованим розчином і порівнюють його опалесценцію із стандартною шкалою.

Масову частку іонів хлору у водній витяжці з полімерного матеріалу обчислюють за формулою, %

$$X = 41,7 \cdot a/m,$$

де a – маса іонів хлора в аналізованому розчині, мг/мл; m – навантажка матеріалу, г; 41,7 – нормуючий коефіцієнт.

Масову частку сульфат-іонів у водній витяжці з полімерного матеріалу визначають за формулою

$$X_1 = 5 \cdot a/m,$$

де a – маса сульфат-іона в аналізованому розчині, мг; m – навантажка матеріалу, г; 5 – нормуючий коефіцієнт.

Полімерні матеріали вважають за корозійно-агресивні, якщо масова частка іонів хлору у водній витяжці складає більше 0,02 % і (або) масова частка сульфат-іонів складає більше 0,05 % і (або) рН витяжки складає менше 6,0 або більше 8,5.

1.12. Електричні і електростатичні властивості полімерів

За електричними властивостями полімери поділяться на діелектрики, напівпровідники і електропровідні матеріали.

До діелектриків належить більшість полярних і неполярних полімерів. Полярні діелектрики містять електричні диполі, здібні до переорієнтації в зовнішньому електричному полі. До напівпровідників відносяться полімери з системою зв'язаних зв'язків і полімерні комплекси з перенесенням заряду. Електропровідними матеріалами є діелектрики з введеними в них тонкодисперсними електропровідними наповнювачами (наприклад, технічним вуглецем, графітом, порошкоподібними металами) [1, 10, 13].

Поведінка полімерів в електричному полі визначається такими характеристиками, як діелектрична проникність ϵ , тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg} \delta$, питомий об'ємний і питомий поверхневий електричний опір ρ_v і ρ_s , електрична міцність $E_{\text{міц}}$.

Електричні властивості полімерів залежать від хімічної будови і фізичного стану полімерів, від умов їх випробувань і експлуатації, зокрема від амплітуди напруженості зовнішнього поля, температури, вологості середовища, конструкції електродів і геометричних розмірів випробовуваного зразка. Випробування електричних властивостей полімерів проводять не тільки для оцінки їх експлуатаційних якостей, але і для дослідження хімічної будови і структури полімерів.

У відсутності зовнішнього електричного поля дипольні моменти молекул діелектрика дорівнюють нулю (неполярний діелектрик) або розподілені

в просторі хаотично (полярний діелектрик). У цьому випадку сумарний електричний момент діелектрика дорівнює нулю.

При накладенні зовнішнього електричного поля відбувається поляризація діелектрика. При цьому у неполярного діелектрика відбувається зміщення електронів (електронна поляризація) і атомних ядер (атомна поляризація), а у полярного діелектрика виникає додаткова поляризація, викликана орієнтацією постійних диполів за напрямом електричного поля. Унаслідок поляризації результуючий електричний момент діелектрика стає відмінним від нуля.

Діелектрична проникність показує, у скільки разів сила електричних взаємодій двох зарядів у діелектрику менша, ніж у вакуумі. Діелектричну проникність виражають відношенням ємкості конденсатора, в який поміщений полімерний зразок, до ємкості того ж конденсатора з вакуумованим простором між пластинами :

$$\varepsilon = C/C_0$$

Тангенс кута діелектричних втрат – це величина, яка чисельно дорівнює долі запасеній у діелектрику енергії, що необоротно розсіюється у вигляді теплових та інших втрат за один період коливань електричного поля.

У ідеальному діелектрику вектор сили струму випереджає вектор напруги на кут 90° . У реальному – кут відхилення відрізняється від прямого на кут δ , тангенс якого $\operatorname{tg} \delta$ і характеризує діелектричні втрати. Чим менше значення $\operatorname{tg} \delta$, тим нижчі діелектричні втрати і кращі електроізоляційні властивості полімеру.

Вимірювання ε і $\operatorname{tg} \delta$ проводять на мостах змінного струму Р-5004, Р-5079, Р-589, МЛЕ (І-ІІ), Е8-2, ТР-9701, ВМ-401, ТМ-351, а також на установках ТРС-10Т при частоті 103 Гц, 106 Гц або 50 Гц (ІЕС 60250). Використовуються зразки полімеру у вигляді диска діаметром 25–100 мм і завтовшки 2–4 мм або квадрата із стороною 25–100 мм і завтовшки 2–4 мм. Для круглих пластин ємність конденсатора з вакуумованим простором визначається за формулою, см:

$$C_0 = S/4\pi b = d^2/16b,$$

де S – контактна поверхня електроду, см^2 ; b – товщина зразка, см ; d – діаметр електроду, см .

Питомий об'ємний електричний опір ρ_v залежить від наявності в полімері провідних домішок, будови полімеру і температури. Це опір між електродами, прикладеними до протилежних граней куба досліджуваного полімера з довжиною ребра в 1 м, Ом·м.

Питомий поверхневий електричний опір ρ_s залежить від стану поверхні діелектрика, наявності на ній домішок, від температури. Це опір між протилежними сторонами поверхні квадрата площею 1 м^2 струму, що проходить по поверхні через дві протилежні сторони цього квадрата, Ом. У відсутності поверхневих забруднень і вологи при високих температурах $\rho_s > \rho_v$.

Для вимірювання електричних опорів застосовують тераметри ЕК 6-7, ЕК 6-11, ЕК-13, ЕК-14, вольтметри-електрометри В 7-30, ТР-84 М, прилади ІТН-7, У 5–6 та ін. (ІЕС 60093).

Випробувальна камера приладу містить електродний пристрій, що складається з трьох електродів: вимірного, охоронного і високовольтного. Схеми підключення електродів до випробуваного зразка при вимірюванні ρ_v і ρ_s подані на рис. 1.23.

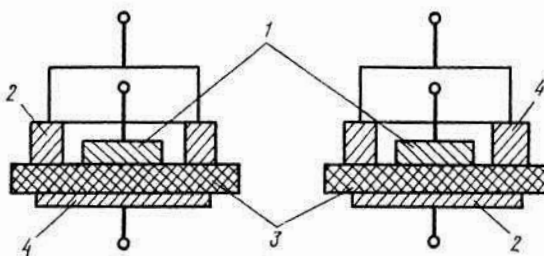


Рисунок 1.23 – Схема підключення зразків полімерів з електродами в установці при визначенні електричних опірив:

1 – вимірювальний електрод; 2 – охоронний електрод; 3 – зразок полімеру;
4 – високовольтний електрод

Діаметр вимірювального електроду 25 мм, діаметр високовольтного електроду 40 мм, діаметри охоронного електроду 27 мм (внутрішній) і 32 мм (зовнішній), зазор між вимірювальним і охоронним електродом рівний 2 мм.

Зразками полімеру є плоскі диски діаметром 25–100 мм завтовшки 2–4 мм або квадрати із стороною 25–100 мм тієї ж товщини.

За допомогою приладу вимірюють показник електричного опору R_x (R_v або R_s) і розраховують ρ_v і ρ_s :

$$\rho_v = \pi(D_o^2/4b)R_v;$$
$$\rho_s = \pi(D_o/g) R_s,$$

де $D_o = (d_A + d_B)/2$ (тут d_A – діаметр вимірювального електрода, см; d_B – внутрішній діаметр охоронного (високовольтного) електрода, см; b – товщина зразка, см; g – ширина зазору між вимірювальним і охоронним електродами, см).

Електрична міцність полімерів. При підвищенні напруженості електричного поля, прикладеного до діелектрика, спостерігається, згідно закону Ома, пропорційне збільшення електропровідності діелектрика. Проте в області достатньо сильних полів (107–108 В/см) струм наростає швидше, ніж за законом Ома. Потім при деякому значенні напруженості поля струм збільшується стрибком до дуже великих значень – відбувається пробій діелектрика. При цьому утворюється провідний канал і діелектрик втрачає електроізоляційні властивості. Значення напруженості електричного поля ($E_{\text{міц}}$), при якому відбувається пробій діелектрика, називається *електричною міцністю*.

Електрична міцність полімерного діелектрика залежить від чистоти полімеру, частоти і форми кривої прикладеної напруги, тривалості дії, температури, форми і матеріалу електродів. Вимірювання електричної міцності полімерних діелектриків проводять з метою оцінки надійності електричної ізоляції і вивчення електричного старіння полімерів.

Для вимірювання електричної міцності полімерних матеріалів, кВ/мм, часто використовується універсальна пробійна установка УПУ-1.

Зразки мають ті ж розміри, що і при визначенні ε і $\text{tg } \delta$.

Електростатичні властивості полімерів

Статична електризація полімерів виникає в результаті тертя і контакту тіл і виражається в утворенні і розділенні позитивних і негативних зарядів. Електростатичні властивості полімерних матеріалів оцінюють за показ-

никами, що характеризують їх схильність до генерації електростатичних зарядів (поверхнева густина зарядів σ_0 , напруженість поля поблизу полімеру E) і здатність зарядженого полімеру розсіювати електростатичні заряди (ρ_s , напівперіод витоку заряду $\tau_{1/2}$). При виникненні на поверхні полімерних матеріалів зарядів погіршуються властивості полімерів. Крім того, скупчення зарядів може приводити до пожежо- і вибухонебезпечних ситуацій. Тому для зниження статичної електризації полімерних матеріалів застосовуються різні фізичні і хімічні методи, які забезпечують нейтралізацію або відведення зарядів, а також запобігають виникненню небезпечних зарядів. До фізичних методів належать заземлення полімерів або металевих деталей, що знаходяться у контакті з ними, а також іонізація повітря біля поверхні полімеру. До хімічних методів відносяться застосування полімерів з іоногенними групами, які сприяють усуненню статичної електрики, введення в об'єм полімеру або нанесення на його поверхню антистатиків, які або самі дисоціюють на іони, або викликають дисоціацію домішок і обумовлюють внаслідок цього витік зарядів. Як антистатика застосовуються поверхнево-активні речовини, поліелектроліти, порошкоподібні метали і їх оксиди, технічний вуглець, графіт та ін.

Електретний ефект визначається здатністю полімерів знаходитися в наелектризованому стані протягом тривалого часу. Полімерні електрети подібні до постійних магнітів і утворюють в просторі, що оточує їх, постійне електричне поле. Електретний стан виникає в різних полімерах під дією електричного поля високої напруженості і при опромінюванні їх електронами або іонами (наприклад, електрети можна отримати при полімеризації, переробці і витримці полімерів в полі високої напруженості).

Для вимірювання електростатичних властивостей полімерних матеріалів застосовуються прилади ЕПМ-4, ПЕП-2, ІЕЗ, ІЕСП, ІНЕСП та ін. Прилад складається з випробувальної камери, утримувача зразків, короніруючого електроду, вимірника електростатичних зарядів типу П2-1, джерела високої напруги типу ІВН-1. Короніруючий електрод складається з 69 сталевих голок, рівномірно віддалених одна від одної на відстані 1 см і закріплених у диску з фторопласту. Всі голки короніруючого електроду сполучені між собою провідником, а їх вістря виступають під плоскістю диска на однакову відстань, рівну 16 мм.

Зразки полімеру мають форму диска діаметром 100 мм і завтовшки 1 мм.

Для випробувань зразок полімеру поміщають у випробувальну камеру на відстані 3 мм від вістря голок короніруючого електроду. Випробувальну камеру закривають і заряджають зразок коронним розрядом шляхом подачі високої напруги негативної полярності (–3 кВ) від високовольтного джерела. Зарядження виконують протягом 15 с. Після відключення високовольтного джерела зразок переводять з-під голчатих розрядників під електрод датчика. Вимірюють початкову поверхневу густину негативного заряду σ_o^- і напівперіод витоку цього заряду $\tau_{1/2}^-$ за допомогою приладу П2-1 і секундоміра. Аналогічні випробування проводять при дії на зразок високої напруги позитивної полярності (+3 кВ) протягом 15 с. Вимірюють початкову густину позитивного заряду σ_o^+ і напівперіод його спаду $\tau_{1/2}^+$.

Розраховують середньоквадратичну поверхневу густину зарядів, кл/см²:

$$\sigma_o = \sqrt{[(\sigma_o^-)^2 + (\sigma_o^+)^2] J^2},$$

і середньоквадратичний напівперіод витоку заряду, с

$$\tau_{1/2} = \sqrt{[(\tau_{1/2}^-)^2 + (\tau_{1/2}^+)^2] J^2}.$$

1.13. Акустичні властивості пластмас

Акустичні властивості характеризують здатність полімерного матеріалу переносити і поглинати енергію звукових коливань, які залежно від частоти підрозділяються на інфразвукові (до 20 Гц), звукові (від 20 Гц до 20 кГц) і ультразвукові (більше 20 кГц). Основна особливість акустичної дії полягає в малій амплітуді звукових коливань при широкому діапазоні частот [8].

Серед акустичних характеристик основними є наступні:

Звукопоглинання – здатність полімерного матеріалу поглинати звукову енергію. У чисельному відносному вигляді дана характеристика оцінюється коефіцієнтами звукопоглинання, $\kappa_{зп}$:

$$\kappa_{\text{зп}} = I_{\text{погл}} / I_{\text{пад}}$$

і звуковідображення, $\kappa_{\text{зв}}$:

$$\kappa_{\text{зв}} = I_{\text{від}} / I_{\text{пад}}$$

Тут $I_{\text{погл}}$, $I_{\text{пад}}$, $I_{\text{від}}$ – інтенсивності поглиненого, падаючого і відображеного звуку відповідно. Коефіцієнт звукопоглинання:

$$\kappa_{\text{зп}} = I - \kappa_{\text{зв}}$$

є основною фізичною характеристикою полімерного матеріалу, оскільки його значення залежить не тільки від структурно-релаксаційних і пластичних властивостей власне матеріалу, але і від конструктивних особливостей виробів (розміри, форма, спосіб кріплення і з'єднання, розташування в звуковому полі).

Коефіцієнт загасання a_z є якісною характеристикою процесу звукопоглинання в матеріалі на довжині (товщині) l :

$$a_z = (1/l) \ln (A_0/A_1),$$

де A_0 і A_1 – амплітуди звукових коливань в початковій і кінцевій точках ділянки завтовшки l .

По суті, коефіцієнт загасання визначається логарифмічним декрементом і характеризує дисипацію акустичної енергії, викликану внутрішнім тертям. У зв'язку з цим для оцінки діSSIPуючої здатності матеріалу використовують тангенс кута механічних втрат $\tan \varphi$, визначений при звукових частотах. Він пов'язаний з фізико-механічними, фізико-хімічними властивостями, складом, структурою і текстурою полімерного матеріалу.

Швидкість поширення граничних звукових коливань, c , визначається за формулою:

$$c = \sqrt{\rho / K},$$

де ρ – густина матеріалу; K – коефіцієнт пружних властивостей середовища.

$$K = H(1-\nu)/[(1+\nu)(1-2\nu)],$$

де H – модуль пружності при звуковій частоті (динамічний); ν – коефіцієнт Пуасона.

Оскільки властивості полімерних матеріалів суттєво залежать від умов енергетичної дії на них, то значення швидкості поширення звукових коливань непостійне, і її дисперсія може бути вельми істотною залежно від причини – релаксаційної, температурної або резонансної.

Матеріали, що призначені для поглинання акустичної енергії в спектрі частот від інфразвукових до ультразвукових коливань, називають акустичними. В цьому діапазоні опиняються і вібраційні коливання, які відрізняються від звукових головним чином амплітудою. У зв'язку з цим акустичні матеріали іноді називають віброзвукопоглинальними (ВПМ).

Вживання полімерів у ВПМ викликано особливістю їх властивостей, а саме поєднанням в одному матеріалі в'язких (пластичних) і пружних характеристик. Історично в створенні ВПМ склався емпіричний підхід, суть якого визначалася міркуваннями – чим більше в'язкість полімеру, тим вище його звукодемпфувальна здатність. У зв'язку з цим найбільшого поширення набули полімерні мастики або шаруваті конструкції у вигляді листів металевої фольги, між якими розташовується в'язкий віброгасячий шар. Для створення у подібних ВПМ більшої міцності віброгасячому виробу додається стільникова конструкція, середина якої заповнена в'язким полімером.

Як полімерна складова у ВПМ найчастіше використовуються полівінілацетат, поліалкіл(мет) акрілати, полісилоксани, каучуки, поліуретани, олігоефіракрілати і ПВХ. Для підвищення вібропоглинаючих характеристик в них вводять різні наповнювачі, кращими з яких є диспергована слюда, технічний вуглець, лусковий графіт, дисперсний діатоміт. Вживання різних наповнювачів дозволяє регулювати теплопровідність, електропровідність, діелектричні властивості. Проте фізико-механічні властивості у полімерних ВПМ на перерахованих складових достатньо низькі, тому вони використовуються як заповнювачі, прокладки, покриття.

При створенні конструкційних ВПМ, тобто таких матеріалів, які придатні для отримання корпусних, каркасних, коробчатих виробів, що є несучими, навантаженими фрагментами конструкцій (кабіни і кузова, крівля, днища та ін.), доводиться погоджувати дві взаємовиключні якості – жорст-

кість, і, отже, високу звукопровідність, і вібропоглинання, для чого матеріал повинен бути пластичним, тобто низькоміцним.

У конструкційних ВПМ вібропоглинання досягається максимізацією релаксаційно-резонансного механізму.

Введення в жорстку сігчасту термореактивну матрицю гнучких еластомерних фрагментів (СКН) і створення структурної мікрогетерофазності (СКІ) дозволяє розширити як спектр, так і збільшити амплітуду механічних втрат внутрішнього тертя олігомероеластомерних матриць при збереженні ними високих фізико-механічних характеристик.

Як вібро- і звукопоглинальні матеріали широко використовуються різні спінені пластмаси. Структурна гетерофазність пінопластів є основою їх здібності до вібропоглинання. При цьому спінені матеріали набувають і зниженої теплопровідності, що робить їх ще і теплоізолюючими.

Акустичні властивості пінопластів залежать від властивостей матриці, вигляду і морфології наповнювача, умовної густини і параметрів зовнішнього енергетичного поля.

Стільнопласти вдаліше поєднують тепло- і звукоізоляційні властивості з міцнісними характеристиками конструкційних матеріалів. Будова стільнопластів імітує бджолині стільники з перетином осередків у вигляді правильного шестикутника або квадратів, кругів, еліпсів. Стінки осередків виконуються з ізоляційно-просоченої або крафт-папери, стеклотканини, алюмінієвої фольги та ін. За фізичними особливостями стільнопласти належать до анізотропних пластиків з різко вираженою різницею властивостей в подовжньому до осі й у поперечному напрямках.

1.14. Ультразвукова дефектоскопія

Це один з методів акустичної дефектоскопії. Він застосовується для виявлення внутрішніх і поверхневих дефектів в деталях різного об'єму і форми.

Для отримання ультразвука (частота хвиль 5,105–109 Гц) використовують генератори, які є джерелами змінного струму, спеціальні випромінювачі і приймач сигналів.

Дефектоскопія пластмас здійснюється одним з трьох методів: методом прямого віддзеркалення, методом проходження і методом віддзеркалення.

Методи розрізняються розташуванням зразка полімеру по відношенню до приймача сигналів.

При *прямому віддзеркаленні* використовують один і той же перетворювач як випромінювач і як приймач. На екрані дефектоскопа спостерігають сигнали, відбиті від передньої і донної поверхні зразка. Будь-який дефект виявляється у вигляді додаткового імпульсу. Амплітуда сигналу дає уявлення про величину дефекту, а положення сигналу на розгортці – про глибину залягання дефекту. Цей метод застосовний при дослідженні зразків товщиною 3–4 мм. Його не можна використовувати для дослідження матеріалів з волокнистими наповнювачами (створюється внутрішній «шум»).

У *методі проходження* передбачено використання двох перетворювачів: одного як випромінювача, а другого як приймача. Цей метод вимагає відкритого доступу до двох протилежних сторін досліджуваної деталі. Можуть досліджуватися і матеріали з волокнистими наповнювачами.

У *методі віддзеркалення* випромінюваний імпульс проходить зразок, відбивається від поверхні рефлектора і повертається до перетворювача. Застосовується метод для тонких зразків.

Використовують імпульсні ультразвукові дефектоскопи ДУК – 66, УДМ – 3 та ін.

1.15. Систематична ідентифікація полімерів

Ідентифікація полімерів – встановлення тотожності полімеру з відомою сполукою за достатнім числом ознак.

Систематична ідентифікація полімеру включає проведення наступних етапів дослідження [1, 14–16]:

- 1) вивчення зовнішнього вигляду і фізичних властивостей;
- 2) визначення розчинності полімеру в різних розчинниках;
- 3) вивчення поведінки полімеру при дії полум'я і високої температури;
- 4) визначення температури плавлення;
- 5) проведення реакції Лібермана-Шторха;
- 6) проведення реакції з фуксином;
- 7) якісне виявлення елементів;
- 8) відкриття функціональних груп і проведення кольорових реакцій полімеру.

Вивчення зовнішнього вигляду і фізичних властивостей полімеру. Фізичні властивості полімерів і їх зовнішній вигляд багато в чому визначаються структурою макромолекулярних ланцюгів, які можуть бути гнучкими або жорсткими, з лінійною, розгалуженою або сітчастою структурою. По фізичному стану і зовнішньому вигляду зразка (твердий, напівжорсткий, еластичний, віскоподібний, дисперсний, прозорий, каламутний, непрозорий і та ін.) можна зробити деякі припущення про природу полімерної основи. Наприклад, у еластичного зразка полімерною основою можуть бути полібутадієнові, поліізопренові, полісилоксанові, поліуретанові каучуки. Полімери, які при підвищеній температурі розм'якшуються, а при охолодженні повертаються в початковий стан, є термопластами (поліетилен, поліпропілен, поліаміди та ін.). Зразки полімерів з них прозорі, напівжорсткі, тверді. Характерними властивостями реактопластів є висока твердість, жорсткість, крихкість, неплавкість, незначна розчинність в органічних розчинниках. Їх злам має характерну зернисту структуру. Типові реактопласти – епоксидні полімери, поліефірні композити, фенопласти та ін. Для фенопластів природні коричневий і чорний кольори.

У полімерів без наповнювача визначають густину методом гідростатичного зважування або експрес-аналізом за допомогою розчину тіосульфата натрію (70 г тіосульфата натрію в 60 мл води). Попередньо зразки полімеру розміром не більше $2 \times 10 \times 10$ мм поміщають в стакан з водою. Залежно від густини вони або занурюються на дно стакана, або плавають на поверхні води. Зразки, що занурилися на дно, витягують із стакана з водою і поміщають в стакан з розчином тіосульфата натрію. Цього разу на дно опускаються зразки, густина яких більше 1100 кг/м^3 , інші плавають на поверхні розчину. На підставі одержаних наглядів зразки полімерів можна заздалегідь ідентифікувати відповідно до табл. 1.10.

Для плівкових матеріалів проводиться проба на роздир. Шматочок плівки розміром 15×15 мм злегка надрізають з будь-якого боку ножицями і тягнуть в протилежні боки за кінці надрізу, намагаючись розірвати плівку. Це ж випробування проводять при надрізі плівки з другого боку, перпендикулярно першому. Легко і прямо розриваються плівки, виготовлені з ацетату целюлози, целофану. Без особливих зусиль рвуться плівки з полістиролу з утворенням нерівних країв. Плівки з поліетилену і поліпропілену при розриванні стають в'язкими, розтягуються перед розривом (сильніші –

поліпропіленові плівки), при обриві утворюють хвилясті краї; плівки з полівінілхлориду розтягуються і розриваються з утворенням розірваних країв; плівки з полівінілового спирту розтягуються, потім під впливом зусилля розрив зсувається убік; плівки з політетрафторетилену та інших фторполімерів розриваються з тріском.

Таблиця 1.10 – Густина полімерів

Полімер	Густина, кг/м ³	Ідентифікація по густині	
		Вода	Розчин тіосульфату натрія
Поліпропілен	900	Плаває	—
Поліетилен високого тиску	920	Так само	—
Поліетилен низького тиску	950	Так само	—
Полістирол	1070	Тоне	Плаває
АБС-пластик	1050	Так само	Так само
Ударотривкий полістирол	1070	—"	—"
Кополімер стиролу з акрилонітрилом	1100	—"	—"
Поліамід	1130	—"	—"
Полікарбонат	1200	—"	Тоне
Поліметилметакрилат	1200	—"	Так само
Пентапласт	1330	—"	—"
Полівінілхлорид	1400	—"	—"
Поліформальдегід	1400	—"	—"
Політетрафторетилен	2200	—"	—"

Визначення розчинності полімеру в різних розчинниках. Лише обмежена кількість полімерів розчиняється у воді. Більшість з них важко розчиняється при кімнатній температурі в органічних розчинниках, тому за процесом набухання, а потім і розчинення полімеру необхідно спостерігати про-

тягом 2–3 год. Якщо істотного розчинення полімеру в розчиннику при кімнатній температурі не відбувається, то розчинник з полімером необхідно підігріти до кипіння. Випробування проводять, як правило, в пробірках, в які поміщають 0,02–0,1 г тонкозмеленого полімеру і по 5 мл різних розчинників. Перелік можливих розчинників додається в табл. 1.11.

До водорозчинних полімерів можуть належать: поліакриламід, полівініловий спирт (при підвищеній температурі), поліакрилова кислота, поліметакрилова кислота, полівініламін, кополімери метакриламіда і акрилових мономерів, полілактід, полігліколід, метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, поліетиленоксиди, полі-N-вінілпіролідон та ін.

Збільшення молекулярної маси полімеру призводить до зростання сил міжмолекулярної взаємодії і погіршення розчинності. Розчинність зшитих полімерів і полімерів, що пройшли стадію термообробки, різко погіршується. Одержані результати нагляду за розчинністю полімерів порівнюють з даними таблиці 1.12 і роблять висновок про можливу природу полімерного матеріалу.

Таблиця 1.11 – Розчинники, що вживаються при аналізі полімерів

№ п/п	Розчинник	Хімічна формула	T _{кип} , °C
1	Ацетон	CH ₃ COCH ₃	56,24
2	Бензол	C ₆ H ₆	80,10
3	Вода	H ₂ O	100,0
4	N,N-диметилформамід	(CH ₃) ₂ NCHO	152,5
5	Діоксан	C ₄ H ₈ O ₂	101,32
6	Діхлоретан	C ₂ H ₄ Cl ₂	83,48
7	Діетиловий ефір	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	34,48
8	Ізопропіловий спирт	CH ₃ CH(OH)CH ₃	82,4
9	Ксилол (суміш орто-, мета- і пара-ізомерів)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	138–144,0
10	Мурашина кислота	HCOOH	100,7
11	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	110,62
12	Оцтова кислота	CH ₃ COOH	117,7
13	Хлороформ	CHCl ₃	61,15
14	Етилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	78,32
15	Етиловий спирт	C ₂ H ₅ OH	78,32

Таблиця 1.12 – Розчинність полімерів

Полімер	Номер розчинника за табл. 1.11	Додаткові відомості про розчинність
1	2	3
Полі вінілацетат	1,2,5,6,12,13,14,15	
Полівініловий спирт	3,4,10,12	Розчиняється у формаміді
Полівінілбутираль	1,5,6,13,14,15	Розчиняється в суміші етилового спирту з бензолом
Полівінілформаль	5,6,12,13	
Полівінілхлорид	5,6	
Перхлорвініл	1,2,4,5,9,13,14	
Кополімер вінілхлориду з метилметакрилатом	1,5,6,13	
Поліетилен	9,11	Повністю розчиняється при температурі кипіння розчинника, при охолодженні розчину осідає знов
Поліпропілен	9,11	Так само
Кополімери етилену з пропіленом	9,11	-"
Кополімери етилену з вінілацетатом	9,11	-"
Полістирол	2,4,5,6,11,13	
Кополімер стиролу з акрилонітрилом	1,4,5,6,12,13,14	
АБС-пластик	1,2,5,6,11,12,13,14	Набухає в етилацетаті
Полівінілфторид	4,5	Розчиняється при 100–110 °С, при охолодженні розчину полімер випадає у вигляді гелю
Полівініліденфторид	1,4,9,11,13	
Поліакриламід	3	Розчиняється у формаміді, етиленгліколі
Поліакрилати	1,2,11,13,14	
Поліакрилонітрил	4	Розчиняється у водних розчинах $ZnCl_2$, HNO_3 , NH_4SCH
Полібутилметакрилат	1,2,5,6,11,13,14	
Поліметилметакрилат	1,2,5,6,11,12,13	
Поліформальдегід		Розчиняється в ароматичних амінах і фенолах при температурі, вищій 100 °С
Поліетиленоксиди		Розчиняються практично у всіх розчинниках
Полікарбонати	4,13	
Поліетилентерефталат	4	Розчиняється при нагріванні

1	2	3
Поліамід П-6 (полі-ε-капроамід)	4,10	Розчиняється в концентрованих сірчаній і соляній кислотах, крезолі
Полігексаметиленадіпамід (поліамід П-6,6), полігексаметиленсебацінамід (поліамід П-6,10)	4,10,12	Так само
Полідодеканамід (поліамід П-12), поліундеканамід (поліамід П-11)	4	-“-
Полііміди ароматичні	4,5	Розчиняються в концентрованій сірчаній кислоті, розчинення супроводжується деструкцією
Полііміди аліфатичні	13	Так само
Поліуретани	4	Розчиняються в 60 %-ній сірчаній кислоті, концентрованих розчинах лугів, у суміші фенол: вода (90:10)
Карбамідо-формальдегідні (карбамідні) олігомери, незатверднені	3,12	
Феноло-формальдегідні фенолофурфурольні олігомери, незатверднені	1, 13, 15	
Фуранові смоли, незатверднені	1	
Епоксидні олігомери (діанові), незатверднені	1, 2, 7, 9, 11, 13	Розчиняються в крижаній оцтовій кислоті
Кремнійорганічні полімери	2, 4, 7, 13, 15	
Поліфосфазени	9, 11	Розчиняються тільки лінійні полімери
Ацетати целюлози	5, 6, 12, 13	
Ацетобутират целюлози	1, 2, 5, 6, 12, 13, 14	Розчиняється в етиленгліколі
Ніпрати целюлози	1, 5, 14	Розчиняються в бутилацетаті
Целофан	8	
Етилцелюлоза	1, 2, 5, 8, 14	Розчина в суміші етилового спирту з бензолом

Вивчення поведінки полімеру при дії полум'я і високої температури.

Поведінку полімерного зразка в полум'ї вивчають таким чином . На кінці заздалегідь обчищеного мідного дроту діаметром 0,5 мм роблять невелику петлю, на інший її кінець надягають кіркову або гумову пробку, за яку тримають дріт у процесі випробування. Дротяну петлю прожарюють у по-

лум'ї пальника. На охолоджену петлю поміщають невеликий (1–2 мм) зразок полімеру і вносять у середню частину безбарвного полум'я. Якщо зразок запалюється і горить, виводять дротяну петлю з полум'я на 5–6 см і продовжують нагляд. Відзначають характер горіння (горить, не горить, самозатухає), колір полум'я, його форму, наявність диму, кіптяви, зольного залишку.

Полімер, що містить водень і галоген, при нагріванні розкладається з утворенням відповідного галогенводню. При взаємодії з оксидом міді при нагріванні утворюється галогенід міді, який має характерне зелене або синьо-зелене забарвлення в спиртовому або газовому полум'ї, що не світиться (реакція Бельштейна). Фторовмісні полімери не дають реакції Бельштейна, оскільки фторид міді нелеткий.

Слід урахувати, що присутність галогенвмісних антипіренів в самозатухаючих полімерних матеріалах може призвести до помилкових висновків, оскільки вони дають таке ж забарвлення полум'я при згоранні полімерної композиції, як і галогенвмісні полімери.

При термічному розкладанні полімерних зразків утворюються різноманітні низькомолекулярні продукти. Органолептична характеристика по запаху продуктів термічного розкладання є досить суб'єктивною оцінкою і вимагає практичного досвіду і порівняння з відомими зразками.

Для проведення термічного розкладання невеликий зразок полімеру (0,02 г) поміщають на дно пробірки з термостійкого скла з шліфом і нагрівають в середній частині полум'я пальника протягом 5 хв. Полімер починає розкладатися, і летючі продукти, що утворюються, заповнюють об'єм пробірки. Перш ніж визначити запах продуктів розкладання, отвір пробірки закривають скляною пробкою і перевертають пробірку вверх дном (так легше визначити запах продуктів розкладання у разі невеликої кількості пари). Через 1–2 хв пробірку відкривають і обережно вдихають запах продуктів розкладання. Свої враження зіставляють з даними табл. 1.13.

Одночасно спостерігають за поведінкою зразка при нагріванні (розм'якшується, розтікається, пузириться і та ін.), а також за виглядом продуктів, що конденсуються на стінках пробірки. Під час піролізу зразка в пробірці перевіряють реакцію летючих продуктів, що утворюються, за допомогою зволоженого індикаторного лакмусового паперу.

Проведення реакції Лібермана–Шторха. Невелику пробу полімеру поміщають на фарфорову пластинку, змочують декількома краплями оцтового

ангідриду і додають 1 краплю концентрованої сірчаної кислоти так, щоб вона потрапила в рідину. Відзначають виникле забарвлення рідини і поверхні полімеру і спостерігають його зміну протягом півгодини з моменту появи. Забарвлення полімерів за реакцією Лібермана–Шторха подано у табл. 1.14.

Таблиця 1.13 – Ідентифікація полімерів за дією полум'я і високої температури

Полімер	Поведінка в полум'ї	Характеристика полум'я	Характер горіння	Поведінка при піролізі, реакція продуктів	Запах продуктів термічного розкладання
1	2	3	4	5	6
Поліетилен	Горить і після видалення з полум'я	Голубе з жовтою верхівкою, свігне	Невелика кількість кіптю, розплав капає	Плавиться, на стінках пробірки конденсується рідина, що застигає при охолодженні	Парафіну, що горить
Поліпропілен	Так само	Так само	Так само	Так само	Парафіну, що горить, але більш ароматичний
Кополімер етилену з вінілацетатом	-"	Жовте	Так само	Так само, реакція кисла	Оцтової кислоти і парафіну, що горить
Полівінілацетат	-"	Жовте з іскрами	-"	Розкладається з утворенням рідких продуктів, реакція кисла	Оцтової кислоти
Полівініловий спирт	-"	Світле, синювате	-"	Так само	Специфічний, жиру і риби
Полівінілбутираль	-"	Синювате, світне	-"	Розкладається з утворенням рідких продуктів, середовище кисле	Згірлого масла або сиру

Продовження таблиці 1.13

1	2	3	4	5	6
Полівінілформаль	Горить і після видалення з полум'я	Голуба облямівка у основі полум'я	Немає диму	Розкладається практично без рідких продуктів, середовище кисле	Слабкого формальдегіду
Полівінілацеталь	Так само	Так само	Так само	Так само	Солодкуватий, фруктовий
Кополімер вінілацетата з бутилакрилатом	Так само	Жовте	Невелика кількість кіптю	Розкладається з утворенням рідких продуктів	Оцтової кислоти і дратівливий – акрилатів
Поліакрилати	Так само	Голубе, свігне	Так само	Плавиться, розкладається, середовище кисле	Гострий, різко ароматичний
Поліметилметакрилат	Так само	Сине	Невелика кількість кіптю, горить з потріскуванням	Плавиться, пугириться при розкладанні	Сильний квітковоплодовий
Полістирол, ударотривкий полістирол	Так само	Оранжево-жовте, свігне	Багато кіптю, при підпаленні спалахує, горить легко	Плавиться, на стінках пробірки конденсується рідина	Квітковий (запах стиrolу)
Акрилонітрил-бутадієнстирольний пластик	Горить і після видалення з полум'я	Оранжево-жовте	Багато кіптю, при підпаленні спалахує, горить легко	Плавиться, розкладається	Гуми, що горить, і квітковий (запах стиrolу)
Триацетат целюлози	Так само	Жовте	Легкий дим, горить легко, іскриться	Плавиться, випускає білий дим, кипить і обвуглюється, середовище кисле	Оцтової кислоти

Продовження таблиці 1.13

1	2	3	4	5	6
Целюлоза, целофан	Так само	Так само	Так само	Розкладається, середовище кисле	Паленого паперу
Нітрат целюлози	Так само	Яскраве, свігне	Спалахує, горить швидко, з розбризкуванням іскор, без диму і кіптяви	Розкладається з виділенням бурих оксидів азоту, середовище кисле	Оксидів азоту
Полієфір	Так само	Що свігнеться	Те ж	Середовище кисле	Солодкуватий
Поліетилен-терефталат	Горить і після видалення з полум'я	Жовте, свігне	Небагато кіптю	Плавиться, каламутніє, розкладається, на стінках пробірки утворюється білий наліп, середовище кисле	Солодкуватий
Поліуретан	Те ж	Синювате з жовтими краями	Легкий дим	Розкладається, середовище лужне	Гострий
Поліформальдегід	-"	Синювате	Без кіптяви, розплав капає	Плавиться	Дуже різкий, запах формальдегіду
Поліаміди	-"	Синювате полум'я з жовтими краями	Те ж	Середовище лужне	Паленого рогу
Епоксидні олігомери (незатвердені)	Горить, зовні полум'я пальника, поступово самозатухає	Жовте, свігне	Небагато кіптю	Чорніє, плавиться, розкладається	Паленої кістки
Полікарбонат	Те ж	Жовте, світиться, неспокійне	Те ж	Плавиться, пузириться, розкладається	Фенолу

Продовження таблиці 1.13

1	2	3	4	5	6
Полімери і кополімери на основі вініл- і вініліден-хлориду, хлорирований поліетилен, поліхлоропрен, пентапласт	Горить, але при видаленні із полум'я пальника гасне	Зелене з голубою верхівкою	Небагато білого диму	Розм'якшується, розкладається з виділенням білого диму, середовище кисле	Дуже різкий (запах хлороводню)
Полівінілфторид, полівініліденфторид	Так само	Жовте	З кіптявою	Розкладається з утворенням слабкого білого нальоту на стінках пробірки і конденсату коричневого кольору	Різкий (запах фтороводню)
Політетрафторетилен	-"	Так само	Без кіптяви	Розкладається з утворенням щільного білого нальоту на стінках пробірки, середовище кисле	
Поліімід	Не горить, розкладається			Розкладається	
Кремнійорганічний еластомер	Горить, але при видаленні з полум'я пальника гасне	Жовте	Без кіптяви	Розкладається, залишається великий зольний залишок	Слабкий, воску, що горить
Фенолоформальдегідні олігомери	Горить важко, тільки в полум'ї пальника, поступово гасне	Жовте з ясно-блакитними кромками	При горінні тріскається	Не плавиться, розкладається з виділенням пари	Змішаний фенолу і формальдегіду
Меламіноформальдегідний олігомер	Не горить			Так само, середовище кисле	Змішаний аміаку і формальдегіду, риби

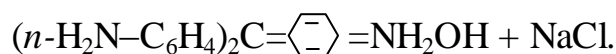
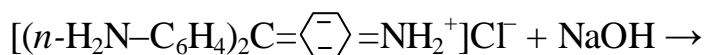
Таблиця 1.14 – Забарвлення полімерів, одержане в результаті реакції Лібермана–Шторха

Полімер	Забарвлення
Поліетилен, поліпропілен, поліізобутилен, полікарбонат, поліформальдегід, поліаміди, полістирол, карбамідо- і мелаїно-формальдегідні полімери, політетрафторетилен, кополімери вінілхлориду з ефірами акрилової і метакрилової кислот, бутадиєннітрильні кополімери, ацетил-целюлоза, ацетобутірат целюлози, полісульфони, поліїмід, поліметилметакрилат	Забарвлення не змінюється
Полівінілхлорид	Поволі синіє, потім зеленіє
Кополімери вінілхлориду з вінілацетатом	Поволі зеленіє, синіє і буріє
Полівініліденхлорид	Поволі жовтіє
Полівінілбутиралі, полівінілацеталі	Оранжеве, переходить у червоне, потім в коричневе
Нітроцелюлоза	Виділення NO ₂
Полівінілформалі	Світло-зелене, буріє
Полівініловий спирт	Зелене
Полівініловий спирт з низьким вмістом ацетатних груп	Коричневе, ясно-зелена
Полівініловий спирт з середнім вмістом ацетатних груп	Світло-коричневе, червоно-коричневе
Полівініловий спирт з великим вмістом ацетатних груп	Поволі зеленіє
Полівінілацетат	Поволі зеленіє
Поліефіри, поліуретани	Бузкове, рожеве, іноді коричневе
Поліметилакрилат	Поволі стає світло-коричневим
Епоксидні полімери	Рожеве, переходить у червоне
Фенолоформальдегідні, фенолфурфурольні, резорциноформальдегідні	Слабо-рожеве
Бутадиєн-стирольний каучук	Світло-блакитне, сіро-зелене
Метилцелюлоза з різним змістом метоксильних груп	Жовте, оливково-зелене
Етилцелюлоза з різним змістом етоксильних груп	Оранжеве, слабо-коричневе

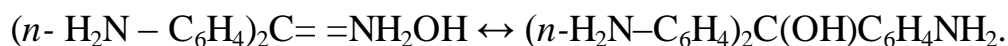
Проведення реакції з фуксином. При взаємодії полімерів з лужним розчином фуксину одна група полімерів забарвлюється в рожевий колір, інша – залишається без змін.

Дію лужного розчину фуксину на полімери можна представити таким чином:

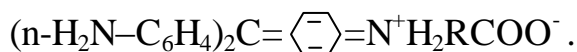
1) *n*-фуксин, що має одне хіноїдне кільце і два бензольних кільця, реагує з лугом з утворенням луги *n*-розаніліну



2) Ця сполука при надлишку лугу ізомеризується в так звану псевдолугу



При взаємодії псевдолуги з кислотою утворюється кислотна форма *n*-розаніліну, що має червоно-фіолетове забарвлення:



Полімери, які в умовах дослідження можуть виділяти кислоти, що входять у ланку ланцюга або розкладатися з виділенням кислот, забарвлюються розчином фуксину в рожевий колір.

Полімер може розчинятися при кип'ятінні в реактиві (5 хв) і офарблювати розчин або не розчинятися, але забарвлюватися. До таких полімерів належать, наприклад, фенолоформальдегідні (розчиняються, офарблюють розчин в червонофіолетовий або оранжевий колір), поліуретани (не розчиняються, забарвлюються), поліаміди (не розчиняються, забарвлюються), полімери акрилової кислоти (не розчиняються, забарвлюються), полівінілацетат, полівініловий спирт, полівінілацеталь, полівінілхлорид, ацетилцелюлоза, ацетобутират целюлози (не розчиняються, забарвлюються) та ін.

Якісне виявлення елементів. При якісному аналізі полімерів використовується наявність у їх структурі певних атомів або груп атомів, схильних до специфічних реакцій. Якісний аналіз дозволяє зробити висновок про належність аналізованого зразка до тієї або іншої групи полімерів, що містять гетероатоми, такі як азот, сіра, фосфор, кремній, галоїди та ін. Зазначені елементи після деструктивного розкладання полімеру дають характерні

реакції, що дозволяють довести їх присутність. Досить надійним способом в аналізі полімерів, що дає можливість відкрити в одній пробі галогени, азот, сірку, фосфор і кремній, є спосіб відновного розкладання з металевим натрієм або калієм.

Розкладання зразків. Невелика кількість металевого натрію (приблизно 0,5 г) і не більше 0,1 г полімерів вносять у пробірку з тугоплавкого скла і нагрівають на полум'ї пальника до появи пари натрію в середній частині пробірки. В ту ж пробірку вносять таку ж кількість полімеру так, щоб частинки зразка не потрапили на стінки пробірки, і продовжують нагрівання дна пробірки до червоного каління і припинення виділення пари. Потім пробірку опускають, не охолоджуючи, в стакан з 10 мл дистильованої води. Якщо пробірка не лопається, її розбивають зсередини скляною паличкою. Одержаний розчин фільтрують від залишків скла, і фільтрат використовують для якісного виявлення елементів.

Виявлення хлору, броду, йоду. Для полімерів з даних елементів найбільш характерна наявність хлору. Реакцію на хлор дають полівінілхлорид, полівініліденхлорид, пентапласт, перхлорвініл, поліхлорстироли, поліетилен хлорований, кополімери вінілхлориду з вінілацетатом та ін. Хлор, бром і йод містяться в антипіренах, термо- і світлостабілізаторах, пластифікаторах, ініціаторах полімеризації, антистатиках та ін.

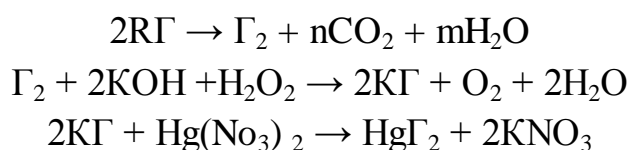
Фільтрат, одержаний при розкладанні полімеру з металевим натрієм, підкисляють азотною кислотою і 2–3 хв кип'ятять для видалення ціано- і сірководню, якщо в аналізованому продукті є азот і сірка, потім охолоджують. Далі проводять якісні реакції з азотнокислим сріблом або з азотистокислим калієм.

Реакція з $AgNO_3$. До 2 мл фільтрату додають 1 мл 2 %-ного розчину $AgNO_3$. У присутності галогенів випадають сирністі осад: білий – хлориду, блідо-жовтий – броміду, жовтий – йодиду. На відміну від броміду і йодиду срібла хлорид срібла розчиняється в 12 %-ному розчині $(NH_4)_2CO_3$ і розчині аміаку і знов випадає в осад при підкисленні розчину. $AgBr$ розчиняється в розчині аміаку частково, AgI – практично не розчиняється.

Реакція з KNO_2 . До 2 мл фільтрату додають 5–10 крапель 10 %-ного розчину KNO_2 і 1 мл хлороформу. Фіолетове забарвлення хлороформеного шару указує на виділення вільного йоду. Іони Cl^- і Br^- на відміну від I^- не окислюються нітрит-іоном.

Галогеновміщуючі полімери (окрім фторвміщуючих) можуть бути ідентифіковані також по реакції *Бельштейна*. Для цього досліджуваний полімер поміщають на мідну пластину або кільце з мідного дроту і нагрівають у полум'ї пальника. Галогенід водню, що виділяється, реагує з оксидом міді, утворюючи галогенід міді, який має характерне зелене або синьо-зелене забарвлення в полум'ї, що не світиться.

Кількісний вміст галогенів (хлору, бром, йоду) у полімері можна визначити методом *Шенігера* (колбовим методом). Метод полягає в розкладанні речовини спалюванням наважки полімеру, загорненого у фільтрувальний папір і поміщеного в платинову сітку або спіраль, яка знаходиться в центрі колби, наповненої киснем. У колбу також наливають розчин гідроксиду калію і декілька крапель розчину пероксиду водню. Продукти горіння полімеру поглинаються лугом з утворенням галогенідів, які визначають меркуриметричним титруванням з діфенілкарбазоном як індикатором. При цьому протікають такі реакції:



Вміст галогенів, % обчислюють за формулою:

$$[\Gamma] = \{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot C \cdot 100\} / m,$$

де V_1 , V_2 – об'єми точно 0,02 н розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, що пішов на титрування робочого і контрольного розчинів відповідно, мл; K – поправковий коефіцієнт; C – вміст галогену, відповідний 1 мл точно 0,02 н розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, рівний для хлору 0,7091 мг, для бром – 1,5984 мг; m – наважка зразка, мг.

Виявлення фтору. Наявність цього елемента – відмітна ознака великого класу фторполімерів: політетрафторетилену, полівінілфториду, полівініліденфториду, фторуємого каучуку, політріфторхлоретилену та ін. Крім того, фтор може міститися у фторованих поверхнево-активних речовинах і інших добавках.

Частина фільтрату, одержаного при розкладанні полімеру з металевим натрієм, підкисляють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння,

охолоджують, додають декілька крапель насиченого розчину хлористого кальцію і залишають відстоюватися на декілька годин. За наявності фтору утворюється драглистий осад фтористого кальцію.

Виявлення азоту. Азот міститься у ряді полімерів різних класів: поліамідах, поліамідах, поліуретанах, АБС-пластиках, карбамідо-, меламіноформальдегідних олігомерах, поліакрилонітрилі, поліакриламіді, нітратах целюлози та ін. Цей елемент зустрічається в багатьох добавках, що вводяться в полімерну композицію – стабілізаторах, спінуючих агентах, антистатиках, ПАВ та ін.

Принцип виявлення азоту в полімерах заснований на їх термічному розкладанні у присутності металевого натрію або калію, яке супроводжується утворенням ціаніду натрію (калію). Одержаний продукт відкривають реакцією взаємодії з солями Fe (II) і Fe (III), що призводить до утворення осаду берлінської лазури $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

До частини фільтрату, одержаного при розкладанні полімеру з металевим натрієм, додають декілька крапель 10%-ного розчину гідроксиду натрію (до $\text{pH} = 13.0$), 1–2 мл свіжоприготованого насиченого розчину FeSO_4 і 1–2 краплі розчину FeCl_3 . Розчин кип'ятять протягом 30 с і після охолодження підкисляють, додаючи по краплях 30 %-ну сірчану або концентровану соляну кислоту до розчинення осаду оксиду Fe (III). Утворення синього осаду указує на присутність в зразку азоту. При малому вмісту азоту розчин забарвлюється в зеленувато-голубий колір. Жовте забарвлення розчину свідчить про відсутність азоту.

Виявлення сірки. Реакцію на сірку дають поліалкіленсульфіди, тіокарбамідні, сульфофенольні та інші олігомери, що містять сульфідну сірку або групу SO_3H . Нерідко сірка міститься в полімерах у поєднанні з іншими гетероатомами. Сірку відкривають у фільтраті, одержаному при розкладанні полімеру з металевим натрієм, де вона знаходиться у вигляді сульфиду натрію (калію).

Проводять реакцію з ацетатом свинцю. До фільтрату додають декілька крапель 10 %-ного розчину $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Миттєва поява коричнево-чорного або чорного забарвлення свідчить про наявність в пробі сірки (утворення сульфиду свинцю).

Виявлення кремнію. Кремній – елемент, який створює, як правило, основний полімерний ланцюг кремнійорганічних полімерів, іноді входить до бічних груп.

Проводять реакцію утворення відновленої молібденової гетерополікислоти ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$). Для цього 1–2 мл фільтрату, одержаного при розкладанні полімеру з металевим натрієм, розбавляють до 10 мл водою, підкисляють 5 мл розчину сірчаної кислоти (30 мл H_2SO_4 і 0,4 мл HNO_3 розбавляють водою до 100 мл), додають 0,2 г персульфату калія і кип'ятять 10 хв. Після охолодження додають 1 краплю фенолфталеїну і водний розчин аміаку до лужної реакції, потім знов додають розчин сірчаної кислоти до зникнення рожевого забарвлення і ще 1 краплю. Потім поступово вводять 8–10 крапель розчину модібдату амонію і 2 краплі 2,5 %-ного розчину SnCl_2 в гліцерині. Через 10 хв з'являється темно-синє фарбування, що свідчить про присутність кремнію.

Виявлення фосфору. До фосфорвміщуючих полімерів належать полімери вінілових і алілових ефірів фосфорної кислоти, поліфосфазени. Фосфор може міститися і в різних добавках.

Кольорові реакції полімерів. Ідентифікацію низки полімерів можна здійснити по забарвлених сполуках, які утворюються при взаємодії деяких функціональних груп або гетероатомів з певними реактивами. Реакції проводять з полімерами або продуктами їх піролізу.

Кольорові реакції фенолоформальдегідних олігомерів.

1) *Реакція з солями Fe (III).* У пробірці з термостійкого скла піддають піролізу невелику наважку полімеру, після охолодження додають декілька мілілітрів дистильованої води і 2–3 краплі розчину хлориду заліза (III). У присутності фенолу розчин забарвлюється у фіолетовий колір.

2) *Реакція з фталовим ангідридом.* У пробірці з термостійкого скла нагрівають суміш полімеру з фталовим ангідридом (50:50) і декількома краплями концентрованої сірчаної кислоти до отримання розплаву темно-коричневого кольору. До охолодженого розплаву додають по краплях розчин гідроксиду натрію до появи фіолетово-рожевого забарвлення унаслідок утворення фенолфталеїну.

Кольорова реакція карбамідоформальдегідних олігомерів.

Проводять реакцію на наявність сечовини. Пробу полімера нагрівають у пробірці з термостійкого скла до розкладання. При охолодженні додають

воду, фільтрують, фільтрат підлужують розчином їдкого натра і додають декілька крапель розбавленого розчину сульфату міді. Фіолетово-червоне фарбування свідчить про присутність сечовини.

Виявлення альдегідів у полімерах.

У пробірку наливають 0,5 мл 10 %-ного розчину нітрату срібла і 0,2 мл 40 %-ного розчину їдкого натрію; осад гідрату оксиду срібла, що випав, розчиняють додаванням надлишку аміаку. До цього розчину обережно підливають по стінках водний розчин, одержаний після розкладання полімеру, і злегка нагрівають пробірку на відкритому полум'ї пальника. У присутності альдегіду на стінках пробірки утворюється срібне дзеркало.

Кольорові реакції полівінілхлоридних пластиків, полівінілкарбазолу, полі-N-вінілпіролідону.

1) *Реакція з хлороцтовими кислотами.* В пробірці з термостійкого скла розплавляють декілька грамів моно- або діхлороцтової кислоти, додають небагато змеленого полімеру, нагрівають до кипіння. У присутності полівінілхлориду розплав моноклороцтової кислоти набуває синього кольору, діхлороцтової кислоти – червоно-фіолетового; у присутності кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом забарвлення кислот відповідно вишнево-червоне або синьо-фіолетове. У присутності кополімерів вінілхлориду з метакрилатами розплав моноклороцтової кислоти забарвлюється у блідо-червоний, перехідний у синьо-фіолетовий колір. Кополімери дають позитивну реакцію за наявності у складі 2/3 вінілового компоненту.

Полівінілкарбазол дає світло-зелене забарвлення з моноклороцтовою кислотою і сине – з діхлороцтовою кислотою.

Поли-N-вінілпіролідон дає з моноклороцтовою кислотою рожево-фіолетове забарвлення, перехідне при помірному нагріванні в синьо-зелене. З діхлоруксусною кислотою полі-N-вінілпіролідон не утворює забарвлення.

2) *Реакція з піридином* (для полівінілхлоридних пластиків).

Невелику пробу полімерного зразка поміщають у пробірку, додають піридин і розчиняють полімер, нагріваючи пробірку на водяній бані. До гарячого розчину додають небагато слабкого розчину гідроксиду натрію в метиловому спирті. У присутності полівінілхлориду утворюється темно-коричневий осад. Полівінілідехлорид дає цю реакцію без підігрівання.

Кольорова реакція полістиролу.

Проводять реакцію з метиленхлоридом і азотною кислотою. Для цього

0,05 г полімеру поміщають на дно фарфорової чашки і наносять на нього 3–5 крапель реактиву, що складається з суміші 55 % метиленхлориду і 45 % концентрованої азотної кислоти. Червоно-коричнєве забарвлення свідчить про те, що полімер є полістиролом.

Кольорові реакції полімерів і кополімерів вінілацетату і ацетилцелюлози.

1) *Реакція з етиловим спиртом.* Наважку полімера поміщають в тугоплавку пробірку з відвідною трубкою, опущеною в приймач, і нагрівають до розкладання. У відгоні переважає запах оцтової кислоти. Якщо у відгін додати подвійну кількість за об'ємом етилового спирту і 2 краплі концентрованої сірчаної кислоти, то у присутності оцтової кислоти з'являється характерний запах оцтовоетилового ефіру.

2) *Реакція з йодом* (для полівінілацетату і його кополімерів). Невелику кількість полімеру поміщають у пробірку і додають розчин йоду (0,1 г йоду і 1 г йодиду калію розчиняють у декількох краплях води, розбавляють 20 мл суміші води і етилового спирту 1:1 і доливають 2 н розчину соляної кислоти до 100 мл). У присутності полівінілацетату вміст пробірки набуває темно-червоного забарвлення.

Кольорова реакція полівінілового спирту. Проводять реакцію з йодом і бурою. Для цього 0,05 г полімеру розчиняють в 5 мл дистильованої води, додають 2 краплі розчину йоду (приготований також, як і для аналізу полівінілацетату). При появі синього, зеленого або жовто-зеленого забарвлення розчин розбавляють водою так, щоб фарбування стало ледве помітним. До 5 мл одержаного розчину додають 10–20 мг бури, перемішують і вносять 5 крапель концентрованої соляної кислоти, у присутності якої з'являється зелене забарвлення, особливо помітна на кристалах бури.

При ідентифікації полівінілового спирту з великим вмістом ацетатних груп після додання йоду розчин забарвлюється у винно-червоний колір, який після додавання бури і соляної кислоти змінюється на синьо-зелений.

Кольорова реакція полівінілацеталей.

Проводять реакцію з йодом. Невеликий шматочок зразка полімеру поміщають на дно фарфорової чашки, наносять на нього 1–2 краплі реактиву (10 г 50 %-ної оцтової кислоти змішують з 7 г розчину, що складається з 1 г йодиду калію, 0,9 г йоду, 40 мл води і 2 г гліцерину). Забарвлення зразка залежить від природи альдегіду у складі полівінілацеталу і вмісту вільних гі-

гидроксильних груп. Полівінілбутираль з високим вмістом бутиральних груп забарвлюється в жовтий колір; при вмісті гідроксильних груп не більше 15 % жовте забарвлення зберігається, до 18 % – забарвлення світло-зелене, від 18 до 27 % – зелене, а при вмісті гідроксильних груп 28 % – синє. Забарвлення полівінілформалю змінюється відповідно від синього до чорного, полівінілетилалю – від зеленого до темно-зеленого.

Кольорові реакції нітратів целюлози.

1) Реакція з *діфеніламіном*. На дно фарфорової чашки поміщають шматочок аналізованого полімеру і наносять на нього 2–3 краплі свіжоприготованого реактиву – розчину діфеніламіну в концентрованій сірчаній кислоті. У присутності нітрогрупи миттєво з'являється інтенсивне голубе забарвлення.

2) Реакція з *резорцином*. Невелику кількість полімеру розчиняють у концентрованій сірчаній кислоті і додають кристал резорцину. У присутності нітрату целюлози з'являється пурпурно-голубе забарвлення.

Кольорові реакції поліакрилатів і поліметакрилатів.

1) Реакція з *азотною кислотою і нітритом натрію*. Невелику пробу полімеру поміщають на дно термостійкої пробірки і нагрівають до утворення продуктів піролізу. Переносять 3 краплі піролізата в іншу пробірку, додають 1 мл концентрованої азотної кислоти і нагрівають до кипіння (іноді розчин забарвлюється в жовтий колір). Після охолодження додають 2 мл дистильованої води і 10–20 мг кристалічного нітриту натрію. У присутності метакрилатів з'являється синє забарвлення, яке поступово блідніє. Якщо до розчину додати хлороформ, то забарвлення переходить у хлороформений шар. Складні ефіри акрилової кислоти дають жовто-коричневе забарвлення.

2) Реакція з азотною кислотою і цинковим пилом. До піролізату (0,5 мл) додають 1 мл концентрованої азотної кислоти і злегка нагрівають. Після охолодження підливають 0,7 мл води і додають небагато цинкового пилу. У присутності метакрилатів з'являється синє фарбування, яке переходить в хлороформений шар після збовтування розчину з 1–2 мл хлороформу.

Кольорова реакція поліакрилонітрилу.

Реакція з *солями Fe (II) і Fe (III)*. Пробу полімеру поміщають на дно пробірки і нагрівають до утворення продуктів піролізу. Відбирають близько 0,1 мл піролізата і переносять у невелику пробірку. До піролізату додають 2–3 краплі свіжоприготованого насиченого на холоді розчину сульфату за-

ліза (в ньому завжди є сліди Fe (III)). Суміш нагрівають до кипіння, вводять по краплях концентровану соляну кислоту до появи голубого осаду берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, утворення якого указує на присутність нітрильної групи.

Кольорова реакція поліамідів. Проводять реакцію з *n*-діметиламінобензальдегідом. Пробу полімеру поміщають на дно пробірки з термостійкого скла і нагрівають на полум'ї пальника. В отвір пробірки вводять смужку фільтрувального паперу, змоченого 5 %-ним розчином *n*-діметиламінобензальдегіда. В результаті піролізу поліамідів утворюється піррол або його похідні, які реагують з *n*-діметиламінобензальдегідом, викликаючи червоне фарбування смужки фільтрувального паперу. Подібну реакцію можуть давати продукти піролізу деяких видів епоксидних смол і волокна тваринного походження.

Кольорова реакція поліуретанів. Реакція з *n*-діметиламінобензальдегідом. Наважку полімеру 0,5 г розчиняють в 10 мл крижаної оцтової кислоти. Якщо продукт погано розчиняється, його слід підігріти до розчинення, і після охолодження додати 0,1 г *n*-діметиламінобензальдегіду. Через 20–30 хв за наявності поліуретану розчин жовтіє.

Кольорова реакція полікарбонату. Реакція з *n*-діметиламінобензальдегідом. Наважку полімеру 0,1 г піролізують у пробірці з термостійкого скла, охолоджують і додають 2 мл 1 %-ого розчину *n*-діметиламінобензальдегіду у метанолі і 1 краплю 5 н соляної кислоти. У присутності продуктів піролізу полікарбонату розчин забарвлюється у блакитний колір.

Кольорова реакція поліетилентерефталату. Реакція з *o*-нітробензальдегідом. Наважку полімеру 0,05 г нагрівають у пробірці з термостійкого скла, в отвір якої поміщають смужку фільтрувального паперу, змоченого насиченим розчином *o*-нітробензальдегіду. При розкладанні поліетилентерефталату утворюється цикlopентанон, що дає з *o*-нітробензальдегідом синьо-зелене забарвлення, яке після змочування смужки фільтрувального паперу розчином розбавленої сірчаної кислоти набуває відтінок індиго.

Кольорові реакції фуранових і фурилових олігомерів. Реакція з аніліном. Наважку полімеру 0,5 г піролізують у пробірці з термостійкого скла. 1 мл піролізата переносять в іншу пробірку і додають 1 мл 5 %-ного розчи-

ну аніліну в крижаній оцтовій кислоті. За наявності фурфурола, що утворюється в продуктах піролізу фуранових олігомерів, розвивається червоне забарвлення.

Реакція з соляною кислотою. Наважку полімеру 0,5 г піролізують у пробірці з термостійкого скла. У отвір пробірки вводять соснову лучину, змочену соляною кислотою. У присутності фурілового спирту, що утворюється при піролізі фурілових олігомерів, лучина забарвлюється в зелений колір.

Кольорові реакції епоксидних олігомерів.

1) Реакція з *гідроксидом натрію*. Наважку тонкозмеленого полімеру 0,02 г вносять у пробірку і обережно розчиняють в 1 мл концентрованої сірчаної кислоти. Розчин охолоджують і додають 1 мл концентрованої азотної кислоти. Одержану суміш виливають в 100 мл 1 н розчину гідроксиду натрію. У присутності епоксидного олігомеру з'являється яскраве оранжево-червоне забарвлення.

2) Реакція з *n-фенілендіаміном*. У пробірці розчиняють 30 мг *n*-фенілендіаміна в 8 мл дистильованої води. В одержаний розчин вносять 0,5–1 г тонкозмеленого полімеру. За наявності епоксидного олігомеру миттєво з'являється рожеве забарвлення, яке стає ще інтенсивнішим через 12 год.

3) Реакція з *формальдегідом*. Розчиняють 0,01 г тонкозмеленого полімера в 1 мл концентрованої сірчаної кислоти, додають 3 краплі 40 %-го розчину формальдегіду. При позитивній реакції утворюється червоно-коричневе забарвлення, яке при розбавленні водою змінюється на зелене.

4) Реакція з *солями Fe (III)*. Наважку тонкозмеленого полімеру (0,01–0,02) г розчиняють в 1–2 мл концентрованої сірчаної кислоти і обережно підливають 5 мл 10 %-го свіжоприготованого розчину $Fe_2(SO_4)_3$. У присутності епоксидного олігомеру з'являється темно-фіолетове забарвлення.

Функціональний аналіз полімерів. Функціональний аналіз проводять з метою кількісного визначення функціональних груп, що знаходяться у складі макромолекули і на її кінцях [1,4,12].

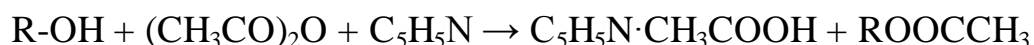
Визначення гідроксильних груп. Гідроксильні групи в полімерах можуть бути спиртними або феноловими. Спиртні містяться в поліефірах (насичених і ненасичених), а фенолові – у фенопластах, полікарбонатах, полісуль-

фонах та ін. Фенолоформальдегідні олігомери містять як спиртні, так і фенолові гідроксильні групи.

Для кількісного визначення тих чи інших гідроксильних груп застосовують методи: ацилювання, взаємодії з алюмогідридом літію, реакції з метилмагнійюідом (реактивом Грін'єра) та ін.

Метод ацилювання заснований на утворенні складних ефірів гідроксильного полімеру, що визначається, з ацильним RCO залишком кислоти. Частіше за все проводять ацетилювання, тобто утворення складного ефіру гідроксильного полімеру з ацетилом CH₃CO-ацильним залишком оцтової кислоти (ангідриди і хлорангідриди кислот). Цим методом (ацетилювання) визначають первинні і вторинні спиртні і фенолові гідроксильні групи. Третинні спиртні і гідроксильні групи в 2, 4, 6 – заміщених фенолах реагують слабо.

Найчастіше метод ацетилювання засновується на взаємодії гідроксильних груп полімеру з оцтовим ангідридом у присутності піридину:

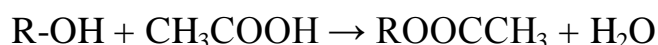


При додаванні води сіль піридину з оцтовою кислотою швидко гідролізується з виділенням вільної оцтової кислоти, яку титрують розчином гідроксиду натрію разом з оцтовою кислотою, що утворилася з надлишку оцтового ангідриду:

$$[OH] = 0,0085 \cdot 100 \cdot (V_1 - V_2) / m,$$

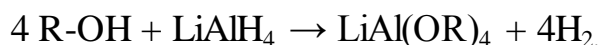
де V_1 і V_2 – об'єм розчину гідроксиду натрію, що пішов на титрування контрольної і робочої проби відповідно, мл; 0,0085 – масова кількість гідроксильних груп, відповідна 1 мл точно 0,5 н. розчину гідроксиду натрію; m – наважка полімеру, г.

При етерифікації OH-груп крижаною оцтовою кислотою у присутності трифториду бора або сірчаної кислоти

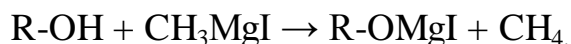


кількість води, що виділилася, визначають реактивом Фішера.

У основі методу взаємодії гідроксилвміщуючого полімеру з алюмогідридом літію лежить кількісне визначення активного водню, що виділяється:



За методом Церевітінова при взаємодії полімеру з метилмагнійюдідом (реактив Гріньяра) виділяється пропорційна кількість метану:

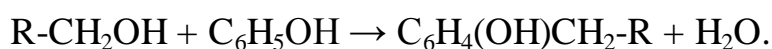


У полівініловому спирті зміст гідроксильних груп визначають шляхом етерифікації їх фталевим ангідридом у присутності піридину:



При додаванні води сіль піридину гідролізується з виділенням піридину і кислоти, яку титрують розчином гідроксиду натрія.

Визначення вмісту метилольних груп в резольних фенолоальдегідних олігомерах Метод заснований на конденсації фенолоспиртів з великим надлишком фенолу у присутності соляної кислоти з утворенням похідних діфенілметану



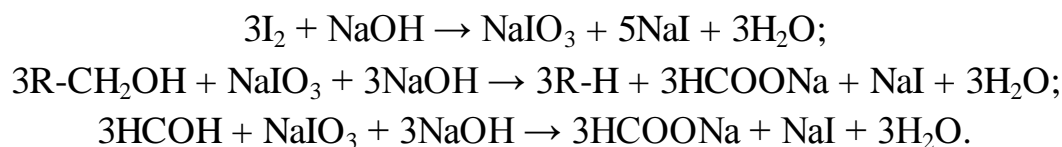
Надлишок фенолу відганяють з водяною парою.

При визначенні метилольних груп з фенолом реагують не тільки метилольні групи, але й вільний формальдегід, що міститься в початковому олігомері, а з метилольними групами реагує і вільний фенол, що міститься в олігомері. Тому при розрахунку змісту метилольних груп це необхідно враховувати.

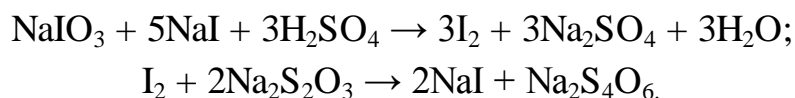
Вміст фенолу визначають методом Коппершаара (за допомогою бромід-броматного розчину).

Визначення вмісту метилольних груп в сечовино-формальдегідних олігомерах. Метод заснований на взаємодії метилольних груп і вільного фор-

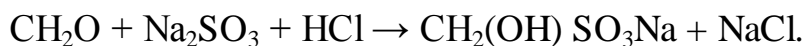
мальдегіду з іодом в лужному середовищі. Іод у лужному середовищі (NaOH) переходить в іодат (натрію), який окислює формальдегід і метилольні групи:



Після цього додають сірчану кислоту, щоб виділити іод з іодату натрію, що залишився, і з еквівалентної йому кількості іодиду натрію, і іод, що виділився, відтитровують тіосульфатом натрію:

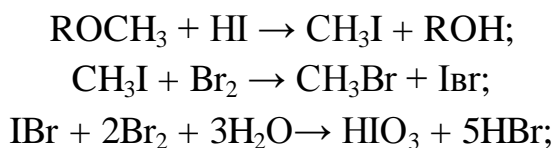


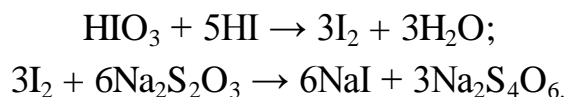
Таким чином визначають суму метилольних груп і вільного формальдегіду. Віднімаючи з неї масову частку вільного формальдегіду, знайдену за реакцією з сульфідом натрію в кислому середовищі, визначають масову частку метилольних груп:



Надлишок HCl титрують гідроксидом натрію у присутності тімолфталейну.

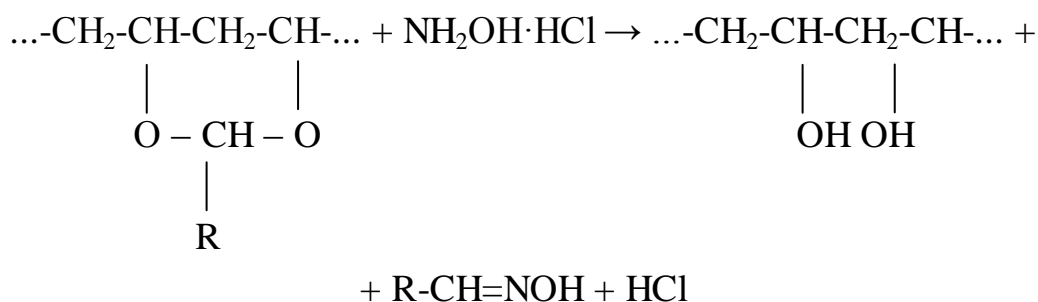
Визначення метоксильних груп. Метод заснований на взаємодії метоксильних груп полімеру з іодистоводневою кислотою. Одержаний алкілідид реагує з розчином бром у оцтовій кислоті з утворенням алкілброміду і нестійкого іодброміду, який у присутності ацетатів лугів окислюється бромом до іодноватої кислоти. Надлишок бром у розкладають мурашиною кислотою, після чого до розчину додають іодид калію і сірчану кислоту. Іод, що виділився, титрують тіосульфатом натрію у присутності розчину крохмалю:





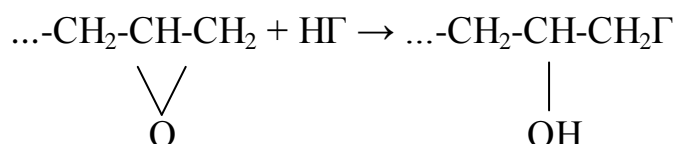
Одна метоксильна група еквівалентна шести атомам іоду, що обумовлює високу чутливість і точність методу.

Визначення вмісту ацетальних груп у полівінілацеталах. Метод заснований на гідролізі полівінілацеталу з одночасним окисдуванням карбонільної групи солянокислим гідроксиламіном:



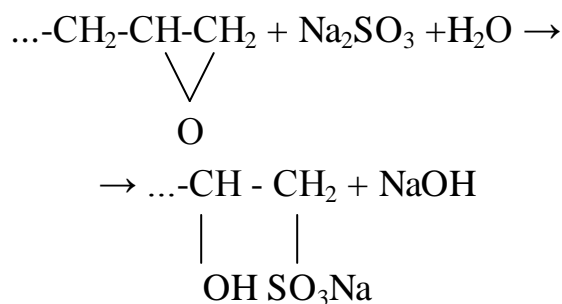
Соляну кислоту, що виділилася, титрують розчином гідроксиду натрію.

Визначення епоксидних груп. Метод заснований на утворенні галогенгідринів при взаємодії епоксидних олігомерів або полімерів з галогеноводнями:



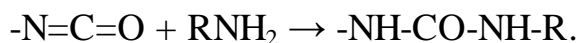
Найчастіше застосовують бромистоводну кислоту в середовищі оцтової кислоти або хлористоводну кислоту в середовищі ацетону. Надлишок кислот відтитровують розчином гідроксиду натрію.

Для визначення епоксидних груп в олігомерах, розчинних у воді, а також для аналізу дуже розбавлених водних розчинів епоксидних олігомерів або в тих випадках, коли досліджувана речовина містить, окрім епоксидних сполук спирти, користуються методом, заснованим на реакції епоксидних груп з сульфідом натрію:



Луг, що виділився, титрують кислотою.

Визначення ізоціанатних груп. Методи визначення ізоціанатних груп засновані на взаємодії ізоціанатних груп з амінами з утворенням заміщених карбамідів:

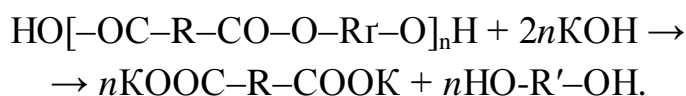


Найчастіше застосовують розчин аміаку в ацетоні, оскільки аміак швидше реагує з ізоціанатною групою. Надлишок аміаку титрують розчином хлористоводневої кислоти.

Ізоціанатні групи можна також визначити колориметричними методами з використанням їх кольорової реакції з іонами NO_2^- і реакції утворення забарвленого продукту з безбарвним похідним, одержаним з вторинного аміна і малахітового зеленого.

Визначення аміногруп. Аміногрупи можна визначити спектрофотометричним методом, який заснований на кольоровій реакції амінів з N,N' -діметиламіно-*p*-бензальдегідом у діметілформаїді в кислому середовищі (жовто-зелене забарвлення) з подальшим вимірюванням інтенсивності поглинання при 440 нм (фіолетовий колір).

Визначення складноефірних груп. Найпоширенішим і надійнішим способом визначення складноефірних груп є гідролітичне розкладання (омілення) цих груп на спирт і кислоту, що відбувається під впливом як іонів водню, так і іонів гідроксиду. Досліджуваний полімер піддають лужному гідролізу, в результаті утворюється спирт (гліколь) і сіль відповідної кислоти.



Омилюючий агент КОН звичайно розчиняють в спирті, природа якого робить вирішальний вплив на процес омилення.

Зміст складноефірних груп розраховується за числом омилення. Число омилення – це маса КОН, мг, що прореагував з вільними кислотами і складними ефірами, які містяться в 1 г досліджуваного полімеру. Число омилення дорівнює сумі кислотного і ефірного числа. Ефірне число – це маса КОН, мг, необхідна для омилення 1 г складного ефіру. Для складних ефірів, що не містять вільних карбоксильних груп, число омилення співпадає з ефірним числом.

1.16. Ідентифікація каучуків і гум

Якісне визначення типу каучуку в гумових сумішах і вулканізатах виконують на продуктах піролізу гуми з індикаторним розчином (проба Берч-фільда) [12].

Індикаторний розчин готується шляхом розчинення 1 г *n*-диметил-амінобензальдегіду і 0,01 г гідроксинону в 100 мл етилового спирту. Потім до одержаного розчину додають 5 мл соляної кислоти (густина дорівнює 1190 кг/м³) і 10 мл етиленгліколю. Густина розчину повинна бути 851 кг/м³. При відхиленні додають етиловий спирт або етиленгліколь до встановлення потрібної густини. Розчин бережуть у темній склянці.

Гума є багатокомпонентною системою, що складається з каучуку, природних і синтетичних смол, антиоксидантів, прискорювачів, сіри, сажі, мінеральних наповнювачів, спеціальних домішок (наприклад, антипіренів) та ін. Основу гуми, що визначає її властивості, становить каучук (еластомер). Наприклад, для виготовлення виробів з високою еластичністю, які експлуатуються при звичній температурі, застосовують поліізопреновий каучук (натуральний і синтетичний), для виготовлення виробів, що використовуються при підвищених температурах і в агресивних середовищах, застосовують гуми на основі фторкаучуків.

Для проведення аналізу гум в першу чергу необхідно виділити органічні речовини екстракцією різними розчинниками. В гумі, вільній від органічних сполук, визначають тип, кількість полімеру і вуглецевої сажі. Якісний і кількісний аналіз мінерального наповнення проводять після озолення наважки гуми.

Спрощений екстрактор для виділення з гуми органічних речовин складається з конічної колби із зворотнім холодильником. Як розчинник використовують суміш метилетилкетону і денатурованого етанолу (75 : 25 за об'ємом) або суміш ацетону і хлороформу (1 : 2 за об'ємом). Для екстракції потрібно 30 хв при енергійному кип'ятінні. Потім гуму сушать при 70 °С і проводять аналіз з метою визначення типу полімеру.

Гума після екстракції піддається піролізу. Продукти піролізу пропускають через індикаторний розчин і спостерігають зміну його забарвлення, положення краплі піролізату, якщо вона є, і порівнюють з даними табл. 1.15. Для проведення аналізу в пробірку з відводом поміщають 0,1–0,2 г дрібно нарізаної гуми і закривають пробкою. Пробірку-приймач заповнюють на 2/3 об'єму індикаторним розчином. Пробірку з пробкою нагрівають на полум'ї пальника. Зараз же починають виділятися газоподібні продукти. Відвод пробірки занурюють у розчин приймача і продовжують нагрівання проби. При цьому забарвлення розчину може змінитися. Міняють приймач на іншій з такою ж кількістю розчину, продовжують пропускати піролізат, а потім і другий приймач від'єднують від пробірки з відводом.

Таблиця 1.15 – Ідентифікація каучуків і гум за продуктами піролізу їх з індикаторним розчином

Найменування каучуку	Відношення до горіння	Піроліз зразка на мідній сітці	Забарвлення індикаторного розчину піролізатом і поведінка краплі	Властивості погони піролізата і забарвлення	Приймка
1	2	3	4	5	6
Натуральний каучук (НК)	Плавиться, горить полум'ям, що коптить, з характерним запахом		Фіолетово-бузкове, може бути з червонуватим відтінком, крапля внизу ясно-жовта	Рідкий, коричневий з характерним запахом	
Поліізопрен (СКІ)	Горить полум'ям, що коптить		Зелене, крапля внизу жовта	Рідкий, ясно-жовтий	
Бугадієновий, стереорегулярний (СКД)	Теж саме		Зелене, через деякий час смарагдово-зелена, крапля внизу		

1	2	3	4	5	6
Бутадієновий, нестереорегулярний (СКБ)	-«-		Зеленувато-голубе		
Бутадієнстирольні	Горять полум'ям, що коптить, із стироловим запахом		Салатне, крапля внизу	Рідкий, темно-коричневий	
Бутадієннітрільні	Горять з виділенням диму з нудотним запахом		Темно-вишневе, краплі немає	Рідкий, темний	
Етиленпропіленовий (СКЕП)	Плавиться, горить полум'ям, що коптить		Не забарвлює, крапля вгорі	Рідкий, світлий	
Етиленпропіленовий потрійний (СКЕПТ)	Теж саме		Синьо-зелене або голубувато-сіра, крапля вгорі	Рідкий, світлий	Фарбування залежить від типу і кількості кополімеру
Бутилкаучук	Горить світлим полум'ям, наповнений сажею, горить димлячим полум'ям		Слабке фіолетово-бузкове, крапля вгорі світла	Те ж	
Бромбутилкаучук	Горить світлим полум'ям		Яскраво-жовте, через деякий час жовто-зелена, крапля вгорі світла	Рідкий, світлий, кисла реакція	Забарвлення залежить від кількості бромів
Хлорбутилкаучук	Горить полум'ям, що коптить	Полум'я забарвлюється в зелений колір	Голубовато-зелене, крапля вгорі світла	Світлий, кисла реакція	Забарвлення залежить від кількості хлора

1	2	3	4	5	6
Поліізо- бутилен	Горить світ- лим полум'ям без сажі		Не забарвлює, крап- ля вгорі	Рідкий, світлий, нейтра- льна ре- акція	
Акрилат- ний, без НАК	Горить з ви- діленням ди- му з солодку- ватим запа- хом ефіру		Піролізат розчиня- ється, не утворюю- чи краплі		
Акрилат- ний, з НАК	Горить з виді- ленням диму з нудотним запахом		Піролізат розчиня- ється, не утворю- ючи краплі, колір міцного чаю		
Уретанові	Горять по- лум'ям, що коптять		Піролізат розчиня- ється, не утворюю- чи краплі, при змі- шуванні з розчином забарвлюється в че- рвоно-коричневий колір	Ясно- жовтий	
Пропилен- оксидний	Горить жов- тим полум'ям		Піролізат змішуєть- ся з розчином. Пі- ролізат каучуку при стоянні забарвлює розчин у рожевий колір. Піролізат гу- ми забарвлює роз- чин у зелену-вато- коричневий колір. Краплі немає	Жовтий	
Епіхлор- гідринові	Горять зовні від полум'я	Полум'я забарвлює у зелений колір	Продукти піролі-зу розчиняються, забар- влюючи розчин в темно-коричневий колір, краплі немає	Рідкий, темний	
Хлоропре- нові	Затухають при видаленні полум'я	Запах га- логенво- дорода. Полум'я забарвлю- ється у зе- лений ко- лір	Ясно-зелена, крапля тоне	Рідкий, темний, кисла реакція	Продукти горіння забарв- люють у синій ко- лір воло- гий папір конго

1	2	3	4	5	6
Хлорсульфований поліетилен	Слабко горить, димить	Полум'я забарвлюється в зелений колір	Ясно-зелене, злегка каламутне	Темний, кисла реакція	Теж саме
Полісульфідні (тіюколи)	Горять з голубоватим відтінком, з серністим запахом	Сильний запах сірчистих продуктів	Жовте або темно-коричнєве, крапля жовта або червона, тоне	Погон темний, кисла реакція	У концентрований азотній кислоті при підігріванні миттєво розкладається
Силоксанові	Горять слабким полум'ям з виділенням білого диму, що осідає на сітці у вигляді білого нальоту. При горінні спучується				
Фторсилоксанові	Теж саме				Вологий папір конго пари зафарбують в синій колір
Фторкаучук (СКФ-32)		Полум'я забарвлює в зелений колір	Через деякий час забарвлюється в світло-рожевий колір, крапля внизу		Вологий папір конго продукти горіння забарвлюють в синій колір
Фторкаучук (СКФ-26)			Забарвлює розчин у рожевий колір, крапля внизу		Теж саме

Пробіркам з розчином дають постояти декілька хвилин, підігрівують 1 хв на водяній бані, нагрівають до 40–50 °С, і порівнюють забарвлення і положення краплі конденсату, що розвивається, з даними табл. 1.15.

За наявності двох або більш каучуків в гумі спостерігається змішення (накладення) кольорів.

Контрольні запитання

1. Які показники характеризують технологічні властивості пластмас?
2. Для чого необхідно визначення об'ємних характеристик полімерних матеріалів?
3. Які методи визначення густини пластмас Ви знаєте і в чому вони полягають?
4. Як можна визначити вміст вологи у полімері?
5. Що таке показник плинності розплаву полімеру і як він визначається?
6. Як оцінюються пластометричні характеристики реактопластів?
7. В чому полягає принцип дії пластометра Канавця?
8. Як можна визначити ступінь затверднення реактопластів?
9. Якими показниками характеризуються теплофізичні властивості пластмас?
10. Чим обумовлена усадка полімерів?
11. Які температури визначаються в полімерах?
12. Як визначається температура каплепадіння пластмас?
13. Що характеризує температура крихкості пластмас?
14. У якому вигляді використовуються зразки для визначення температури крихкості пластмас?
15. Які методи оцінки горючості пластмас Ви знаєте?
16. Що визначає показник "кисневий індекс"?
17. Що таке теплостійкість полімерів? Якими методами вона визначається? В чому суть цих визначень?
18. Як оцінити стійкість пластмас до дії накалу або жаростійкість?
19. Що означає показник ударної в'язкості пластмас і як його визначають?
20. Що характеризує міцність при вигині пластмас і як вона визначається?
21. Як визначити міцність при стисненні пластмас і міцність при відриві?
22. Як оцінити зносостійкість полімеру?
23. На чому ґрунтується метод визначення твердості та мікротвердості пластмас?
24. В чому полягає метод відновленого та невідновленого відбитків при визначенні мікротвердості полімерів?

25. Які методи випробування полімерних плівок Ви знаєте?
26. Які показники еластомерів можна визначити на дефометрі?
27. Які хімічні реагенти використовують при визначенні хімічної стійкості пластмас?
28. Які показники визначають при дослідженні хімічної стійкості пластмас?
29. Як оцінити корозійну агресивність пластмас прискореними випробуваннями?
30. Як розділяються полімери по електричним властивостям?
31. Якими показниками характеризуються електричні властивості пластмас?
32. Що характеризують в полімері такі показники, як питомий об'ємний електричний опір та питомий поверхневий електричний опір?
33. Якими показниками характеризуються електростатичні властивості полімерів і як вони оцінюються?
34. Що означає ідентифікація полімерів?
35. Які етапи досліджень включає систематична ідентифікація полімерів?
36. Що відмічають в полімері при дії полум'я та високої температури?
37. Які елементи визначають в полімерах і яким чином?
38. Як визначають функціональні групи в полімерах?
39. Як здійснюють виділення та ідентифікацію добавок і наповнювачів?
40. В чому полягає ідентифікація канчуків і гум?

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРІВ

2.1. Термічний аналіз полімерів

Термічний аналіз застосовується для дослідження процесів, що відбуваються в полімерах при нагріванні або охолодженні і супроводжується зміною внутрішнього тепловмісту полімеру. Термічний аналіз об'єднує групу методів, що різняться апаратурним оформленням і вимірюваною характеристикою. Якщо вимірюється температура зразка, метод називається термографією, маса зразка – термогравіметриєю, кількість тепла, що виділилося, – калориметрією, об'єм – ділатометрією та ін. [3, 13, 17].

Термогравіметрія ТГ – це динамічний метод безперервного зважування зразка залежно від температури T при постійній швидкості нагрівання або при постійній температурі залежно від часу τ :

$$G = f(T \text{ або } \tau).$$

Крива залежності зміни маси зразка від температури називається термогравіметричною кривою або кривою ТГ.

На початковій ділянці кривої ТГ (рис. 2.1) зміна маси зразка незначна ($G_0 - G_1$) і пов'язана з виділенням із зразка залишкового мономеру, розчинника або води.

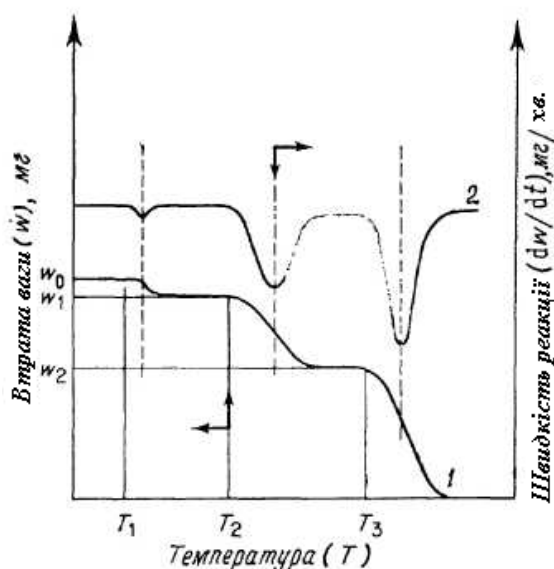


Рисунок 2.1 – Типові криві:

1 – термогравіметрична (ТГ); 2 – деривативна термогравіметрична (ДТГ)

На другій і третій ділянках $(G_1 - G_2)$, $(G_2 - G_3)$ та інших відображаються процеси термічної деструкції полімеру.

За кривою ТГ оцінюють *термостабільність (термостійкість)* полімеру, температуру початку розкладання полімеру $T_{\text{п}}$, при якій починається втрата маси і спостерігається відхилення кривої від початкового нульового значення, а також температуру T_{10} , T_{20} , T_{50} – температуру, при якій відбувається втрата 10, 20, 50 % маси полімеру, і температуру, при якій відбувається повне розкладання речовини $T_{\text{к}}$.

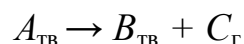
Деривативна термогравіметрія ДТГ – це динамічний метод, в якому вивчають першу похідну зміни маси полімеру в часі $dG/d\tau$ як функцію температури при постійній швидкості нагрівання або як функцію часу при постійній температурі (ізотермічна або статична деривативна термогравіметрія):

$$dG/d = f(T \text{ або } \tau).$$

На кривій ДТГ є ряд піків, положення яких співпадає за температурною шкалою із ступенями кривої ТГ. Площі під піками пропорційні сумарній зміні маси зразка. За допомогою кривих ДТГ можна визначити температурні межі реакції і температуру, відповідну максимальній швидкості реакції.

Методи ТГ і ДТГ використовуються для вивчення кінетики термічних процесів (деструкції). При цьому визначають енергію активації E_a і порядок реакції n .

Для реакції розкладання типу



швидкість зменшення маси ω визначається з рівняння Ареніуса:

$$\omega = dG/d\tau = A \cdot G^n \cdot e^{-E/RT},$$

де $dG/d\tau$ – швидкість зменшення маси; A – передекспоненціальний множник; G – маса залишку зразка, кг; E_a – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова постійна, кДж/моль·К; T – температура, К.

Це рівняння може бути подано в логарифмічному вигляді:

$$\ln \omega = \ln(dG/d\tau) = \ln A + n \ln G - E/RT.$$

Існує декілька методів розрахунку E_a і n , з яких найбільше вживання знайшли метод Фрімена і Керола і метод подвійного логарифмування.

Згідно з методом *Фрімена і Керола* для поточної швидкості розкладання ω_t конденсуючої речовини, відповідної температурі T , в даний момент часу τ справедливий вираз

$$\omega_t = -dG/dT = (Z/\beta) \cdot e^{E_a/RT} \cdot G^n,$$

де G – маса зразка, що витрачається в реакції, мг; T – температура, К; Z – передекспонента в рівнянні Ареніуса; β – швидкість нагріву. К/хв; R – універсальна газова постійна, кДж/моль·К.

Якщо вказане рівняння застосувати для двох температур при $\beta = \text{const}$, то після логарифмування і віднімання одного з іншого виходять наступні вирази:

$$\Delta \lg \omega_t = n \Delta \lg G - (E_a/2,303R) \Delta (1/T),$$

або

$$\Delta \lg \omega_t = n \Delta \lg G - (E_a/2,303R) \Delta (1/T),$$

де $\omega_t = \omega_t \cdot \beta$.

Таким чином, з однієї кривої ТГ можуть бути знайдені величини E_a і n . Для цього необхідно побудувати залежності $\lg \omega_t$ від $\lg G$ і $\lg \omega_t$ від $1/T$. По тангенсу кута нахилу першої з них знаходять порядок реакції n , другої – енергію активації $E_a = 2,303R \tan \alpha$.

Згідно з методом подвійного логарифмування виходять з того, що при постійній швидкості нагрівання термоокислювальна деструкція полімерів протікає, як правило, за реакцією першого порядку, і справедливе рівняння

$$\ln[\ln(G_i/G)] = -E/RT + \ln[Z\Delta T/\beta],$$

де $\Delta T = T - T_i$ – постійна величина; G_i і G – маса зразка при температурах T_i і T .

Побудувавши графічну залежність у координатах $\ln[\ln(G_i/G)] - 1/T$ і визначивши тангенс кута нахилу одержаної прямої, за рівнянням $E_a = \text{tg}\alpha RT$ можна розрахувати E_a процесу термодеструкції полімеру.

Диференціально-термічний аналіз ДТА – вивчення ендотермічних або екзотермічних перетворень у полімерах, які супроводжують фізичні або хімічні процеси при їх нагріванні.

Вимірюється різниця температур ДТ досліджуваного зразка та інертного еталона. Як еталон використовують речовину, що не зазнала термічних перетворень у даному температурному інтервалі. Термограма записується в координатах $\Delta T - \tau$ (диференційна схема експерименту).

Піки, розташовані над основною (базовою) лінією, звичайно відповідають екзотермічним процесам (кристалізація, окиснення), а піки під основною (базовою) лінією – ендотермічним (плавлення, деструкція), для склуження характерний перегин на кривій ДТА (рис. 2.2).

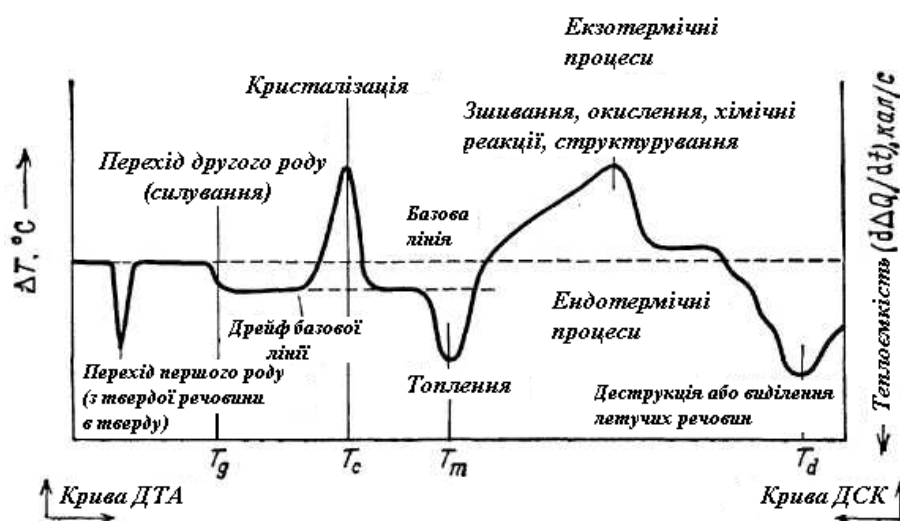


Рисунок 2.2 – Схематична крива ДТА або ДСК полімеру

Площа піка між кривою і нульовою лінією пропорційна зміні ентальпії зразка.

Перетворення, що відбуваються в полімерах при зміні температури, можна розділити на дві групи – фізичні і хімічні.

Фізичні перетворення. Фізичні переходи в полімерах, що вивчаються методом ДТА, у міру підвищення температури розташовуються в наступному порядку: склування, «холодна» кристалізація, переходи типу кристал-кристал, кристалізація з розплаву, плавлення. Склування, не будучи фазовим переходом, характеризується поступовою зміною теплоємності з ростом температури. На кривих ДТА це відображається відхиленням від базової лінії у бік східчастого зменшення ДТ. За температуру склування звичайно приймають початок цього відхилення.

Кристалізація полімерів звичайно супроводжується виділенням прихованої теплоти, що на термограмах виражається екзотермічними піками (в тому випадку, якщо швидкість кристалізації вища швидкості охолодження чи нагрівання). Площі під піками відповідають теплоті фазових перетворень і за абсолютною величиною однакові для кристалізації і плавлення. Проте відсутність екзотермічних піків на термограмах не є доказом того, що кристалізації не відбувається, оскільки вона може здійснюватися дуже поволі. Характерними точками піка є температури його початку, максимуму і закінчення. Деякі полімери (наприклад, поліефіри, поліуретани) можуть кристалізуватися при нагріванні при температурі, значно нижчих за температуру плавлення, але вищу за температуру склування. Це називається «холодною» кристалізацією. При цьому відбувається впорядкування довколишніх сусідніх ланок в аморфних областях, що не супроводжується перебудовою в розташуванні молекул. Екзотермічний пік «холодної» кристалізації передуює ендотермічному піку плавлення полімеру.

Особливо часто за допомогою ДТА досліджують процес плавлення полімерів, тобто перехід з кристалічного стану в аморфний. Через дефектність кристалічної структури полімерів ендотермічний пік плавлення знаходиться в температурному інтервалі, ширина якого обумовлена неоднорідністю макромолекул за молекулярною масою і особливістю структури полімерів (ступенем кристалічності, розміром і типом надмолекулярних утворень). Початок плавлення визначають за початком різкого відхилення кривої ДТА від базової лінії, а за температуру плавлення приймають температуру, відповідну максимуму піка.

За допомогою ДТА можна також вивчати процеси отримання полімерів (визначати оптимальні умови реакції, досліджувати вплив складу на швидкість процесу і т. ін.) і хімічні перетворення полімерів. Крім того, ДТА

широко застосовують для оцінки термостабільності і термодеструкції полімерів.

Детальніші відомості про термічну поведінку полімерів дає поєднання ДТА з іншими методами дослідження: вимірюванням електропровідності, термогравіметриєю, термомеханічним методом, газовою хроматографією.

Найпоширенішим і універсальним приладом для термічного аналізу полімерів є деріватограф системи Паулік – Паулік – Ердеї (Угорщина). Прилад працює автоматично, запис температурних кривих і спади маси здійснюється фотореєструючим приладом або самописцем. Рівномірність прогрівання печі забезпечується програмним управлінням при швидкості підйому температури 0,5–20 °С/хв; максимальна температура печі складає 1200–1500 °С. За допомогою деріватографа на одному зразку можна одночасно визначати втрату маси (крива ТГ), швидкість зміни маси (крива ДТГ), теплові ефекти (крива ДТА) і зміну температури (крива Т).

Зразки полімерів для дослідження використовуються у вигляді плівок, порошку, кристалів, гранул.

2.2. Фізичні і фізико-хімічні методи дослідження полімерів

2.2.1 Дослідження полімерів методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧС)

ІЧС – один з методів оптичного спектрального аналізу, заснований на здатності речовини вибірково взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням з поглинанням енергії в інфрачервоній області спектра (довгохвильовій частині спектра з довжинами хвиль від 0,75 до 1000 мкм) [13, 18].

Зазвичай в ІЧ-спектроскопії використовують не довжину хвилі, а хвильові числа $\tilde{\nu}$ (см⁻¹), які визначають число хвиль λ_0 (у вакуумі), що укладаються в 1 см: $\tilde{\nu} = 1/\lambda_0$. Множення хвильового числа і множника C , рівного швидкості світла у вакуумі ($C \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с) є частотою хвилі: $\nu = \tilde{\nu} C$. У практиці спектрального аналізу хвильове число прийняте скорочено називати частотою і позначати його ν замість $\tilde{\nu}$.

Поглинання світла речовиною в ІЧ-області спектра пов'язане із збудженням коливання молекул. Кожному типу зв'язку в полімері відповідає певна смуга поглинання на ІЧС спектрі, яка називається характеристичною. За характеристичними смугами можна ідентифікувати функціональні групи в полімері, провести якісний і кількісний аналізи [2, 7, 15].

Поглинання світла речовиною описується законом Бугера – Ламберта – Бера, що зв'язує інтенсивність монохроматичного світлового потоку I_0 , падаючого на зразок, і потоку I , що пройшов через нього, з характеристиками молекул досліджуваної (що поглинає) речовини і її концентрацією в зразку:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l},$$

де ε – питомий коефіцієнт поглинання досліджуваного полімеру, л/(моль·см); c – концентрація речовини, моль/л; l – товщина шару полімеру, см.

На практиці використовують логарифмічну форму запису закону:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon c l = D = \lg(100/T),$$

де T – пропускання; D – оптична густина.

Спектр поглинання являє собою залежність пропускання $T = [I/I_0] \cdot 100$ (%) або оптичної густини $\lg(100/T)$ від хвильового числа.

Окрім частоти коливання (або хвильового числа) кожна смуга в спектрі може бути охарактеризована інтенсивністю, шириною і типом поляризації. Інтенсивність смуги характеризується концентрацією функціональних груп, що поглинають світло з довжиною хвилі λ , а також молекулярною структурою речовини. Розрізняють інтенсивність в максимумі поглинання і інтегральну інтенсивність (площа під спектральною кривою поглинання). Ширину смуги можна вимірювати на рівні половини її висоти в максимумі (напівширина смуги). Інтенсивність у максимумі вимірювати простіше і цим користуються частіше.

Для інтерпретації коливальних спектрів полімерів необхідно і достатньо знати смуги поглинання характерних груп ланки макромолекул. При аналізі спектра слід враховувати, що число характеристичних коливань для даної хімічної групи буде різне залежно від того, чи належить ця група молекул до полімеру або мономеру. Кількісний аналіз полімерів дозволяє визначати склад сополімера, зміст функціональних груп, наявність і зміст сторонніх речовин у полімері, ступінь ненасиченості та ін.

Для кількісного аналізу використовують метод *базової лінії* (базова лінія – це дотична до кривої поглинання на ділянках мінімуму, рис. 2.3).

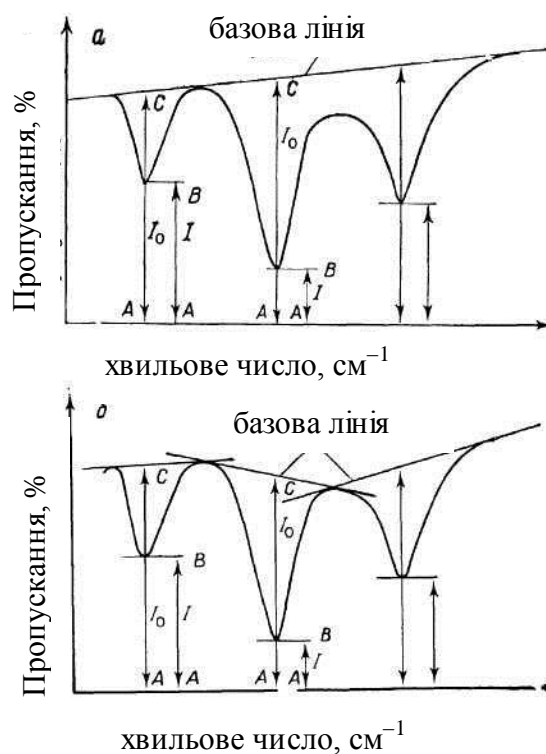


Рисунок 2.3 – Способи побудови базової лінії в ІЧС полімерах

Тоді для смуги поглинання А процент пропускання розраховується за формулою:

$$T_A = [I_A/I_o] \cdot 100,$$

а оптична густина визначається за рівнянням:

$$D_A = \lg(I_o/I_A).$$

За отриманим значенням оптичної густини можна визначити вміст певних функціональних груп:

$$C = D_A / \epsilon l.$$

У ЧК-спектроскопії для реєстрації спектрів використовують двопробневі спектрометри ІКС-22, ІКС-14, спектрофотометри UR-10, UR-20, Spesord та ін. На цих приладах можна досліджувати розчини полімерів, а

також тверді полімери у вигляді плівок, пігулок, паст. Кювети робляться з прозорого матеріалу – кварцу, KBr, LiF, NaCl, KCl, CaF₂.

Використовувані розчинники мають бути достатньо прозорими в області поглинання досліджуваної речовини, не повинні хімічно взаємодіяти з розчиненим полімером, а також з матеріалом кювет. Найбільш зручними розчинниками в ІЧ-спектроскопії є хлороформ, тетрахлорид вуглецю, сірковуглець, тетрахлоретилен. Для приготування паст використовують вазелінове масло.

2.2.2 Дослідження полімерів методом ультрафіолетової спектроскопії (УФС)

УФС охоплює короткохвильову область оптичного діапазону спектра з довжинами хвиль від 400 до 50 нанометрів (нм).

При дії світла УФ відбувається збудження електронних оболонок молекул речовини, що обумовлене переходом валентних δ - і π -електронів, а також неспарених (що не беруть участі безпосередньо в утворенні зв'язків) електронів з основного стану в збуджений з вищою енергією. Це супроводиться появою смуг поглинання в спектрі при довжинах хвиль, відповідних різниці енергій збудженого і незбудженого рівнів.

Вибірче поглинання в УФ і видимих областях спектра характерно для ненасичених сполук. Їх поглинання визначається наявністю в ненасичених зв'язках легко збудливих π -електронів.

Групи атомів у полімері, відповідальні за виборче поглинання, називають *хромофорами* [2, 7, 15]. Це такі групи, які містять кратні зв'язки - C=C -, - C=C -, - C=O та ін. Групи, що не мають власного поглинання, але приєднані до молекули з хромофором, називають *ауксохромами*. Це такі групи, як -OH -OCH₃, -NH₂, -N(CH₃)₂, атоми галогенів та ін.

Для визначення інтенсивності аналітичної смуги поглинання застосовують також метод базової лінії і закон Бугера – Ламберта – Бера. За наявності ізольованої смуги базову лінію проводять як пряму, що збігається на краях смуги з фоном поглинання, а за наявності двох або більше смуг, що перекриваються, можна провести загальну базову лінію, продовжуючи прямолінійну ділянку спектра за смугою поглинання (рис. 2.4).

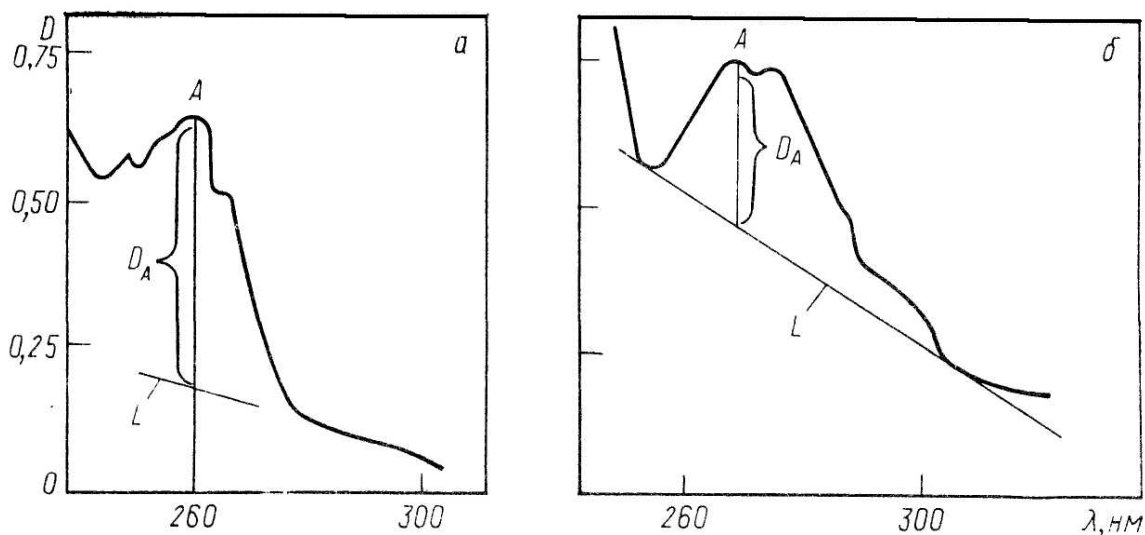


Рисунок 2.4 – Вимір оптичної густини методом базової лінії в УФС полімерів

У обох методах оптична густина D_A даної смуги поглинання A визначається відрізком на перпендикулярі, опущеному на вісь абсцис з максимуму смуги, до точки перетину перпендикуляра з лінією L . Для кількісного визначення оптичної густини за УФ-спектрами користуються законом Бугера – Ламберта – Бера, з якого виходить, що

$$c = D/(\varepsilon l),$$

де c – концентрація групи, що обумовлює дану смугу поглинання; D – оптична густина; ε – коефіцієнт поглинання, віднесений до одиниці товщини поглинаючого шару (1 см) і одиниці концентрації випробовуваного розчину (1 моль/л); l – товщина поглинаючого шару.

УФ-спектроскопія дозволяє досліджувати тверді полімери (плівки, порошки, пігулки, що отримуються з тонкоподрібненої суміші полімеру і бромиду калія) і їх розчини. При дослідженні розчинів використовують розчинники, що поглинають світло в області довжини хвиль менше 250 нм, такі як гексан, гептан, хлороформ, етилацетат, дихлоретан, а також воду і спирти.

Застосовують однопроменеві спектрофотометри СФ-16, СФ-26, СФ-46, реєструвальні двопроменеві спектрофотометри СФ-10, СФ-14, СФ-16.

2.2.3. Дослідження полімерів хроматографічними методами

Хроматографія – це фізико-хімічний процес розділення суміші, при якому її компоненти розподіляються між двома фазами. Одна з них є нерухомою, з великою поверхнею контакту, а інша є потоком, що фільтрується через нерухомий шар. Зазвичай як нерухома фаза використовують тверді тіла або рідини, а як рухома – гази або рідини [3, 13, 19–22].

Якщо нерухомою фазою вибраний мілкозмелений сорбент і ним наповнена скляна або металева трубка, а рухома фаза (рідина або газ) переміщається за рахунок перепаду тиску на кінцях цієї трубки, то ця трубка є хроматографічною колонкою.

Досліджувана суміш речовин разом з потоком рухомої фази надходить у колонку. При контакті з нерухомою фазою кожен з компонентів суміші розподіляється між рухомою і нерухомою фазами відповідно до адсорбованості або розчинності компонентів суміші.

Зміна концентрації компонентів, що розділяються, на виході з колонки фіксується записуючими пристроями у вигляді безперервної кривої – хроматограми.

Газова хроматографія заснована на здатності речовин, що знаходяться в газоподібному стані, сорбуватися тим або іншим сорбентом і потім без аби-яких змін змиватися (елююватися) з сорбенту газом-носієм з різною швидкістю.

Основними характеристиками хроматограм є час утримування t_r і об'єм утримування V_r .

Час утримування – це час від моменту введення проби в колонку до моменту виходу з неї кожного компонента з максимальною концентрацією.

Об'єм утримування – це об'єм газу-носія, що пройшов через колонку від моменту введення проби до моменту виходу кожного компонента з максимальною концентрацією, см^3 :

$$V_r = t_r \cdot v,$$

де v – об'ємна швидкість газу-носія, $\text{см}^3/\text{с}$.

Площа хроматографічного піку пропорційна кількості аналізованої речовини.

За допомогою газової хроматографії здійснюють:

- 1) аналіз мономерів, пластифікаторів та інших компонентів пластмас;
- 2) визначення шкідливих летючих продуктів у полімері, зокрема вміст залишкового мономера;
- 3) оцінку термічної стабільності полімерів;
- 4) вивчення кінетичних залежностей процесів полімеризації, поліконденсації.

Як газ-носії використовують водень, гелій, а як інертну тверду речовину – силикогель, активоване вугілля.

У методі *оберненої* газової хроматографії вирішується нібито зворотне завдання – вивчення властивостей «невідомого» сорбенту шляхом пропускання через його шар сорбатів з відомими характеристиками. При дослідженні полімеру останній виступає як сорбент. Рухомою фазою є досліджуваний полімер і вивчається його взаємодія з відомим летючим розчинником. При цьому визначаються температури фазових переходів (T_c , $T_{пл}$), ступінь кристалічності та інші параметри.

Досліджуваний полімер поміщають у хроматографічну колонку або у вигляді порошку, або у вигляді тонкого шару, нанесеного на інертний носій чи на стінки колонки, і пропускають через колонку пару різних речовин. Під дією потоку газу-носія молекули сорбату переміщуються обернено пропорційно до константи розподілу сорбату між газовою і полімерною фазами.

Час утримування t_r з колонки визначається співвідношенням

$$t_r = (L/\alpha)(dC_c/dC_r),$$

де L – довжина хроматографічної колонки, см; α – лінійна швидкість газу-носія в колонці, см/с; C_c – концентрація компоненту, що елюється, в шарі сорбенту (у полімері); C_r – концентрація компоненту, що елюється, в газовій фазі.

Частіше використовують величину абсолютного питомого утримуваного об'єму V_g , см³/г (або м³/кг),

$$V_g = 273 / T \cdot V_r(J/g),$$

де g – маса нерухомої фази (полімеру) в колонці, г; J – поправка на стисливість газу-носія; T – температура колонки.

Залежність логарифма питомого утримуваного об'єму від зворотної абсолютної температури дає *діаграму утримання* (рис. 2.5). По ній можна визначити температуру плавлення і температуру склування полімеру (фазові переходи в нерухомій полімерній фазі), ступінь кристалічності полімеру.

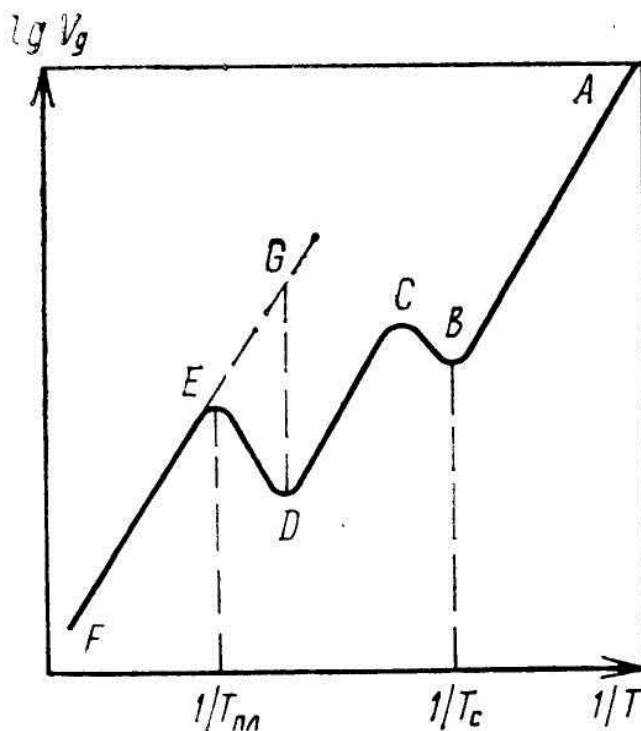


Рисунок 2.5 – Діаграма утримання при дослідженні полімерів методом оберненої газової хроматографії

У тому випадку, коли полімер виступає в ролі сорбенту, відбуваються два процеси: сорбція речовини, що проходить через колонку, на поверхні полімеру (*адсорбція*) і сорбція всім об'ємом полімеру (*абсорбція*). Кількість речовини, що сорбується об'ємом полімеру, істотно залежить від його структури і щільності упаковки макромолекул, які різко змінюються при фазових переходах. Розглянемо, наприклад, залежність утримуваного об'єму напівкристалічного полімеру від температури (рис. 2.5). З підвищенням температури V_g зменшується через погіршення сорбції. Нижче за температуру склування (ділянка AB) молекули сорбату не проникають в об'єм полімеру і утримуються лише його поверхнею. При підвищенні температури вище за

температуру склування T_c починає виявлятися рухомість сегментів макромолекул аморфної фази полімеру, що є достатнім для дифузії сорбату в об'єм цієї фази, і V_g зростає (ділянка BC) з підвищенням температури. На прямій залежності $\lg V_g$ від $1/T$ з'являється злам; V_g зростає до температури, при якій уся аморфна фаза полімеру перейде у вискоеластичний стан. Кристалічні області полімеру все ще залишаються недоступними для проникнення в них молекул сорбату. Далі структурних змін в полімері не відбувається і V_g із зростанням температури знову зменшується (ділянка CD). В області DE відбувається плавлення полімеру, сорбат починає проникати в ті області, що були раніше кристалічними, V_g зростає і на залежності $\lg V_g$ від $1/T$ спостерігається новий злам. Зростання V_g припиняється, коли вся кристалічна фаза розплавиться. При подальшому підвищенні температури V_g знову зменшуватиметься (ділянка EF). Якщо проєкстраполювати ділянку EF у ділянку нижчих температур, то отримаємо пряму FG залежності $\lg V_g$ від $1/T$ для повністю аморфного полімеру. Якщо врахувати, що кристалічна фаза участі в сорбції не бере, ступінь кристалічності $C_{кр}$ можна визначити з рівняння, %:

$$C_{кр} = [1 - V_g(G) / V_g(D)] \cdot 100,$$

де $V_g(G)$, $V_g(D)$ – питомі утримувані об'єми відповідно в точці G і точці D .

Злами на кривій $\lg V_g$ від $1/T$ відповідають фазовим переходам і по них можна визначити температуру цих переходів; так, точка B відповідає $1/T_c$, а точка E – $1/T_{пл}$.

Для досліджень використовується прилад – газовий хроматограф типу ЛХМ-80. Як інертний твердий носій можуть використовуватися скляні кульки, а на їх поверхню наноситься плівка досліджуваного полімеру, або полімер береться у вигляді порошку. Газом-носієм служить гелій або водень.

Гель-проникна хроматографія застосовується для визначення молекулярно-масового розподілу (ММР) розчинних полімерів. Для розділення полідисперсних полімерів використовують сильно пористі неіонні гранули гелю. Основою в механізмі фракціювання є той факт, що найбільші макромолекули розчиненого полімеру не здатні проникати всередину пір гранул зшитого гелю і тому елюються першими (час їх утримування є най-

меншим). Менші макромолекули затримуються усередині пір гранул гелю, потрібно більше часу для їх вимивання (час їх утримування більший).

Для визначення ММР полімерів необхідно провести калібрування хроматографічної колонки, тобто отримати залежність утримуваного об'єму від молекулярної маси полімеру. Для цього використовують фракціоновані полімерні зразки, молекулярні маси яких визначені іншими методами, або полідисперсний зразок полімеру з відомим ММР.

2.2.4 Дослідження полімерів методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР)

ЕПР – це метод, реєструючий переходи між рівнями спинів неспарених електронів молекули в зовнішньому магнітному полі при мікрохвильовому збудженні [2].

Спектр ЕПР – це залежність поглиненої мікрохвильової енергії від параметрів зовнішнього магнітного поля.

У атомах і молекулах електрони утворюють пари з квантовим числом спини $M_s = \pm 1/2$. Спарені електрони не дають спектр ЕПР, а неспарені дають. Електрон з квантовим числом спини $M_s = 1/2$, поміщений в зовнішнє магнітне поле (H_0) може мати 2 орієнтації: співпадаючу з напрямом прикладеного поля (тоді вона називається паралельною орієнтацією і відповідає нижньому енергетичному рівню) і протилежну напрямку прикладеного поля (вона називається антипаралельною орієнтацією і відповідає верхньому енергетичному рівню).

Знаходячись на нижньому енергетичному рівні, електрон здатний поглинати енергію від мікрохвильового джерела і переходити на верхній енергетичний рівень. Це явище називається зееманівським розщеплюванням електрона. Воно відбувається лише в тому випадку, якщо частота переходу збігається з частотою мікрохвильового джерела. Це явище називається *електронним спиновим резонансом*. Поглинена енергія і реєструється у вигляді ЕПР-спектра. При цьому важливі такі характеристики, як форма лінії спектра і її інтенсивність.

Спектр ЕПР можна реєструвати у вигляді *кривої поглинання*, а також у вигляді першої або другої похідної цієї кривої поглинання. Існує лоренцева і гауссова форма ліній спектра (рис. 2.6, 2.7).

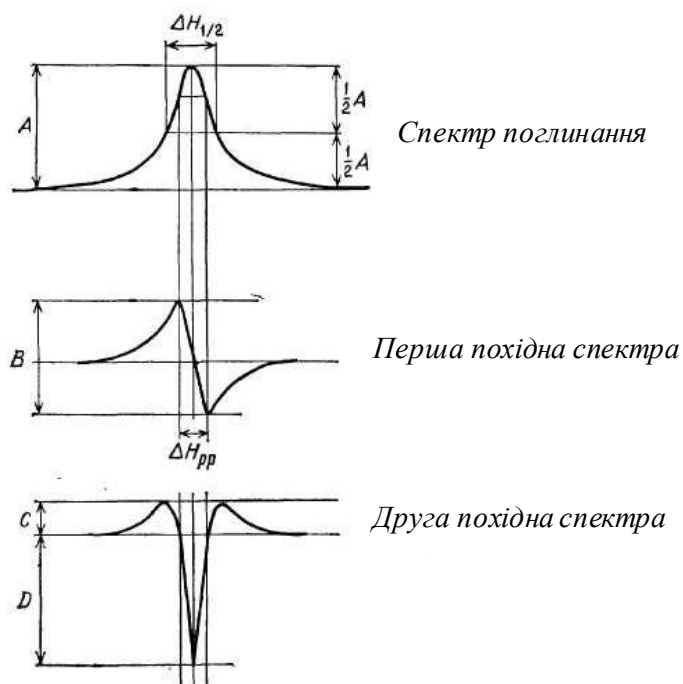


Рисунок 2.6 – Лоренцева форма ліній в ЕПР-спектрі

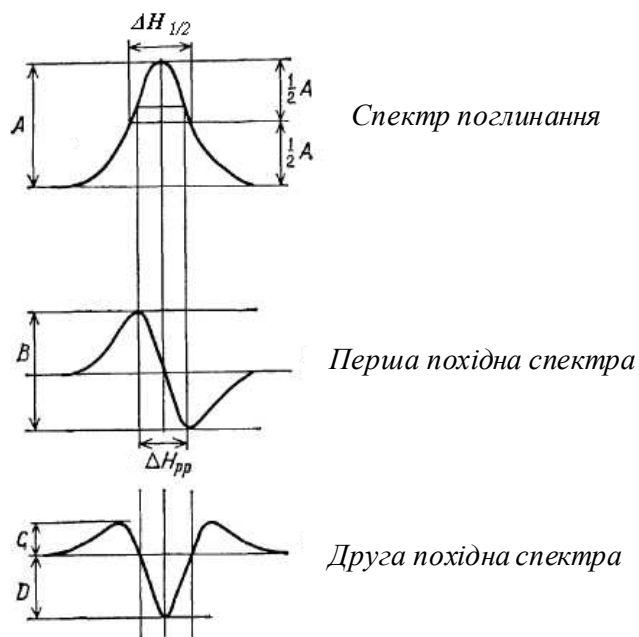


Рисунок 2.7 – Гаусова форма лінії в ЕПР-спектрі

Для кожного виду існують свої формули для розрахунку таких параметрів, як: $H_{1/2}$ – ширина на напіввисоті максимальної інтенсивності;

H_{pp} – відстань між піками; A – висота піка; B – відстань по вертикалі між піками; C, D – амплітуда позитивного і негативного піків відповідно.

Існують спеціальні методи обраховування форми кривих [2].

Інтенсивність ліній у спектрі ЕПР характеризує сумарну силу сигналу і є енергією, поглиненою зразком при резонансі. Інтенсивність – це площа під кривою ЕПР. Площа під сигналом ЕПР пропорційна числу неспарених спинів у зразку (на грам, міліметр довжини або міліметр зразка, при цьому треба вичислити інтеграл сигналу поглинання).

У полімері вивчають процеси радикальної полімеризації, деструкції, окиснення, вплив ініціаторів і так далі.

Прилади – ЕПР-спектрометри.

2.2.5 Дослідження полімерів методом спиновієї мітки і методом спинового зонда

Метод спиновієї мітки використовується найчастіше в тих випадках, коли досліджується рухливість макромолекул діаманітних полімерів, що не мають неспарених електронів і не дають спектрів ЕПР. У цьому методі використовуються стабільні нітроксильні радикали (наприклад, 4-*R*-2,2,6,6-тетраметилпіперидин), які утворюють ковалентний зв'язок з діаманітним полімером. Вимірюючи ширину ліній в ЕПР-спектрах полімерів, що містять стабільні нітроксильні радикали, можна оцінити молекулярні переходи в цих пролімерах.

При використанні методу спинового зонда різні нітроксильні радикали змішують з діаманітним полімером, не зв'язуючи їх хімічно, і вивчають поведінку сумішей у процесах, пов'язаних з релаксацією і переходами в полімерах.

2.2.6 Дослідження полімерів методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР)

Спектроскопія ЯМР – це метод, що фіксує переходи між енергетичними рівнями магнітних ядер у зовнішньому магнітному полі. Вона пов'язана з резонансним поглинанням зразком полімеру енергії електромагнітного випромінювання в області радіочастот (високі частоти). Частота резонансу пов'язана з напруженістю магнітного поля [2, 7].

Крива залежності енергії, що поглинається, від параметрів магнітного поля (H_0 – напруженість або ν -частота) дає спектр ЯМР.

Явище ЯМР полягає у збуренні ядерних моментів, що знаходяться в полі напруженістю H_0 , невеликим змінним полем напруженістю H_1 , направленим перпендикулярно H_0 . Резонанс настає при збігу швидкостей обертання поля H_1 і кутової швидкості ω_0 ядер у полі H_0 .

Основних напрямів застосування методу ЯМР в полімерній хімії два: детальне вивчення мікроструктури полімерних ланцюгів за допомогою апаратури високого розрішення; дослідження молекулярних рухів у полімерах і різних хімічних процесів у полімерних системах з використанням імпульсної методики ЯМР.

ЯМР високого розрішення дуже чутливий до природи хімічних зв'язків і будови окремих груп атомів і тому достатньо надійний при аналізі конфігураційних послідовностей ланок у макромолекулах. Порівняння площ сигналів окремих груп дозволяє визначити відносний зміст послідовностей, наприклад тріад і тетрад в кополімерах, що особливо важливо, зокрема, при розгляді моделі зростання ланцюга.

Імпульсна методика ЯМР застосовується для вимірювання часу релаксації в досліджуваних об'єктах, які значною мірою визначаються інтенсивністю і характером молекулярних рухів. У багатьох полімерних системах, що містять кристалічні і аморфні області, пластифікатори, розчинники, олігомери, або в частково заполімеризованих зразках такі відмінності в рухах молекул обумовлюють наявність двох або трьох часів релаксації. Це дає можливість розділення спостережуваних сигналів на декілька компонент і дозволяє визначати ступінь кристалічності або набухання полімерів, глибину перетворення в реакціях полімеризації і так далі.

Площа під сигналом ЯМР пропорційна числу відповідних атомів водню (протони володіють спінами, а також ізотопи ^{10}N , ^{19}F , ^{13}C , ^{17}O та ін.) у групі або в сполуках.

Полімер використовується у вигляді 1–2 %-вого розчину в сірковуглеці, чотирихлористому вуглеці, гексахлорацетоні.

Кращі ЯМР-спектрометри, що поєднують апаратуру високого розрішення і релаксометри, випускають фірми «Bruker» (Німеччина), «Varian» (США), «Тесла» (Чехословачія), наприклад VS-567.

2.2.7 Мас-спектроскопія полімерів

Мас-спектроскопія – метод вивчення хімічної будови, складу і властивостей речовин шляхом визначення маси (частіше за відношення маси до заряду (m/e) і числа іонів, що отримуються при іонізації газоподібних речовин. Кожна речовина при іонізації дає спектр іонів різної маси і заряду, зазвичай званий мас-спектром. Мас-спектр – індивідуальна характеристика речовини [2].

Іонізація і утворення потоку іонів досліджуваної речовини відбуваються в іонному джерелі, з якого потік іонів потрапляє в мас-аналізатор, де залежно від значення відношення маси до заряду (m/e) розділяється в просторі (іони з різними значеннями m/e рухаються одночасно по різних траєкторіях) або в часі (іони з різними значеннями m/e рухаються по одній траєкторії, але потрапляють в приймальний пристрій в різний час). Розділення іонів відбувається під дією електричного і магнітного полів. У приймальному пристрої іони кожного виду збираються разом на колекторі, при цьому подається сигнал, пропорційний іонному струму, тобто кількості іонів, що потрапляють в одиницю часу в приймальний пристрій.

Мас-спектроскопічні спектри полімерів отримати не вдається, оскільки полімери не можна перевести в газову форму без розкладання. Тому мас-спектроскопічному дослідженню піддають продукти розкладання полімерів

(найчастіше продукти піролізу). Склад продуктів піролізу в певних умовах достатньо однорідний.

Мас-спектроскопія широко застосовується при дослідженні механізму і кінетики хімічних перетворень у полімерах (швидкість утворення летючих продуктів визначають за висотою відповідних піків у мас-спектрі), самих початкових стадій руйнування полімерів у процесах термічної, фотохімічної і механічної деструкції.

При дослідженні використовують прилади – мас-спектрометри.

2.2.8 Рентгеноспектральний і рентгеноструктурний аналіз полімерів

Рентгенівське проміння утворюється при бомбардуванні металеві (залізної, мідної або молібденової) мішені (анода) електронами з високою енергією. Рентгенівське проміння має свій спектр, що складається з двох частин:

1) широка смуга, за яку відповідає безперервне випромінювання;

2) характеристичні лінії, звані K_α і K_β , для розділення яких використовують фільтри абсорбції з металів: цирконію, нікелю, марганцю.

Для дослідження полімерів найчастіше застосовують рентгенівське проміння $Cu K_\beta$, що пройшло через нікелевий фільтр [3].

Рентгеноспектральні методи елементарного аналізу засновані на вивченні спектрів випуску або поглинання рентгенівського випромінювання атомами досліджуваних елементів. Для кожного елемента, що входить до складу речовини, що визначається, енергія його характеристичного рентгенівського випромінювання обумовлюється його атомним номером, а інтенсивність цього випромінювання – кількісним вмістом елемента в речовині. Ці два положення є фізичною основою аналізу складу за рентгенівськими спектрами.

Частка рентгенівського випромінювання, поглиненого даним зразком, визначається коефіцієнтом поглинання речовини по відношенню до рентгенівського проміння певної довжини хвилі.

Лінійний коефіцієнт поглинання (ослаблення) μ характеризується логарифмом відношення інтенсивності падаючого на зразок пучка рентгенівського проміння та інтенсивності пучка після проникнення його в зразок на глибину 1 см:

$$I/I_0 = e^{-\mu l};$$

$$\mu = (1/l) \cdot \lg(I_0/I),$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка рентгенівського проміння; I – інтенсивність проникненого пучка рентгенівського проміння; μ – лінійний коефіцієнт поглинання, см^{-1} ; l – товщина зразка, м.

Масовий коефіцієнт поглинання μ_m знаходиться шляхом розподілу лінійного коефіцієнта поглинання μ на густину речовини; $\text{м}^2/\text{кг}$,

$$\mu_m = \mu / \rho,$$

З другого боку :

$$\mu_m = (C \cdot N \cdot Z^4 \cdot \alpha^n) / A,$$

де C – константа, зразково однакова для всіх елементів; N – число Авогадро; Z – порядковий номер; α – довжина хвилі; n – показник ступеня (міняється від 2,5 до 3,0); A – атомна маса поглинаючого елементу.

μ_m називають ще поперечним перетином атома.

Для дослідження *структури* полімерів вивчають дифракцію рентгенівського проміння.

При бомбардуванні монохроматичним пучком рентгенівського проміння якого-небудь зразка можливі наступні процеси:

1) від зразка з регулярною кристалічною структурою рентгенівське проміння розсівається когерентно; цей процес протікає без будь-якої зміни довжини хвилі і називається *дифракцією* рентгенівського проміння, а метод вивчення за допомогою такого процесу називається *дифракцією рентгенівського проміння у великих кутках*;

2) якщо зразок має нерегулярну структуру, тобто містить як аморфні, так і кристалічні ділянки, то розсіювання рентгенівського проміння протікає *некогерентно* і супроводжується зміною довжини хвилі.

Дифракційні картини аморфного і кристалічного зразків істотно відрізняються один від одного.

У зразка, що добре закристалізовується, є дві області віддзеркалення (рис. 2.8): пряме віддзеркалення ($0^\circ < 2\theta < 90^\circ$) – концентричні конуси I, II, III; і зворотне віддзеркалення ($90^\circ < 2\theta < 180^\circ$) – концентричні конуси IV і V.

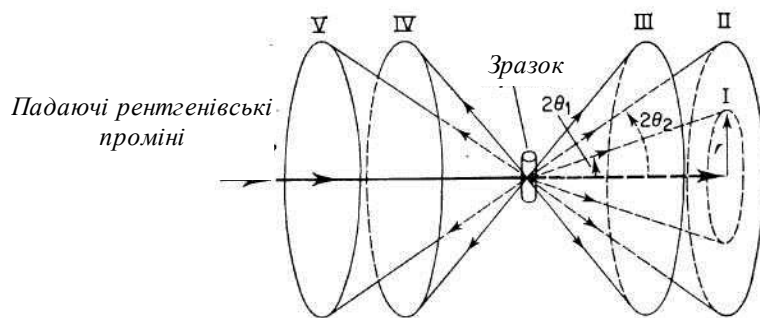


Рисунок 2.8 – Дифракція рентгенівських променів неорієнтованим полікристалічним зразком

Для вимірювання розсіювання від полімерних зразків використовуються методи:

1) метод вимірювання *прямого віддзеркалення (метод Лауе)*; при цьому плоску плівку поміщають на відстані декількох сантиметрів (≈ 5 см) від

зразка, перпендикулярно пучку рентгенівського проміння. Вимірюють залежність інтенсивності рентгенівського пучка від кута дифракції 2θ .

2) метод вимірювання *прямого і зворотного віддзеркалення (метод Дебая-Шерера)*, який полягає в тому, що вузьким пучком монохроматичного рентгенівського проміння опромінюють маленький циліндровий зразок полімеру, навкруги якого встановлюють у вигляді циліндра плоску плівку, на якій одержують дебаєграми у вигляді дуг (рис. 2.9, 2.10).

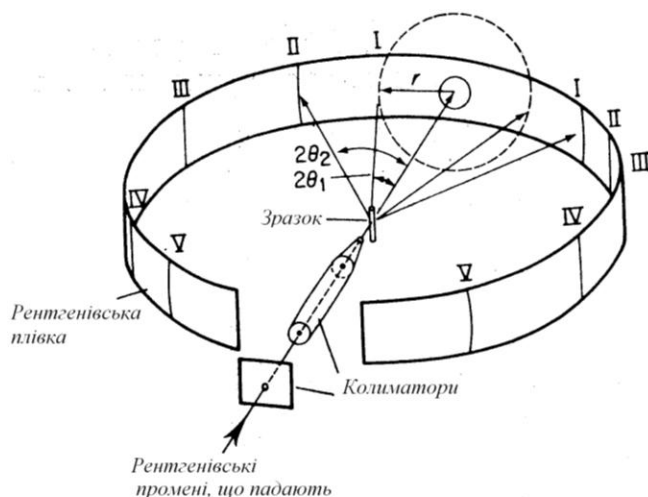


Рисунок 2.9 – Схематичне відображення методу Дебая-Шерера



Рисунок 2.10 – Дебаєграма

Шляхом визначення положення ліній на плівках, що калібруються відповідним чином, можна знайти міжплощинну відстань, або відстань між сусідніми площинами, що проходять через атоми кристалічних ґраток і що відображають рентгенівське випромінювання:

$$d = (\alpha / 2) (1/\sin \theta),$$

де α – довжина хвилі рентгенівського проміння.

Ця відстань залежить від розмірів і форми кристала і від вигляду і ступеня порушення ґраток в кристалі.

Для дослідження монокристалів, орієнтованих волокон і плівок використовують метод обертання кристала або текстуррентгенограми.

Для всіх випробувань використовують рентгенівські камери і рентгенівську плівку.

Зразки полімерів мають форму циліндра діаметром 1 мм. Для методу Лауе зразок може використовуватися і у вигляді листа або таблетки діаметром 5 мм.

При якісному аналізі дифракційних картин розсіяння можна одержати дані про морфологію зразка (кристалічний або аморфний), зразковому змісті кристалічної фракції, переважної орієнтації кристалітів, ступеня впорядкованості, досконалості кристалічних ділянок, ступеня орієнтації.

Кількісний аналіз вимірювання залежності інтенсивності пучка рентгенівського проміння від кута розсіяння (2θ) дозволяє одержати дані, необхідні для визначення параметрів елементарної кристалічної осередка, розрахунку міжатомних відстаней і кутів зв'язків, визначення ступеня кристалічності полімерів (χ_c).

Для кількісного вимірювання інтенсивності рентгенівського випромінювання на фотокартинах використовують мікроденситометри або мікрофотометрію, яка сканує картину в радіальних напрямках для оцінки залежності розподілу інтенсивності від кута розсіяння (2θ) і в колових напрямках для оцінки азимутних розподілів інтенсивності.

2.3 Електрохімічні методи аналізу полімерів

2.3.1 Полярографічний аналіз

Полярографія – електрохімічний метод, заснований на вимірюванні струмів, що протікають при відомій різниці потенціалів через кмірку, яка містить розчин електроактивних речовин. Мікроелектродом, що поляризується в комірці, зазвичай слугує ртутний краплинний електрод, а макроелектродом, що не поляризується, – шар донної ртуті комірки або зовнішній допоміжний електрод [1].

Полярографічний метод застосовують для аналізу мономерів, для визначення в полімерах залишкового мономера, домішок, каталізаторів, пластифікаторів та інших добавок, а також продуктів деструкції. За цим методом визначають залежність між концентрацією визначуваної речовини, силою струму і напругою в процесі електролізу. Електроди сполучають з джерелом постійного струму і поступово підвищують напругу.

За наявності в досліджуваному розчині речовин, здатних відновлюватися на краплинному ртутному катоді (при подачі на нього негативного заряду) або окислюватися на краплинному ртутному аноді (при подачі позитивного заряду) у момент досягнення для кожної речовини характерного потенціалу, сила струму швидко зростає. Графічно цю залежність виражають кривою з перегинами (хвилями). По висоті і розташуванню на графіку перегинів (хвиль) можна судити про склад і концентрацію електроліту (рис. 2.11).

За полярографічними кривими проводять якісний і кількісний аналізи речовин.

Якісний аналіз речовини заснований на визначенні його потенціалу півхвилі $E_{1/2}$, при якому відбувається зростання сили струму до половини граничного значення ($I_{1/2}$). Потенціал півхвилі вимірюють за відношенням до якого-небудь стандартного електрода, найчастіше до насиченого каломельного електрода.

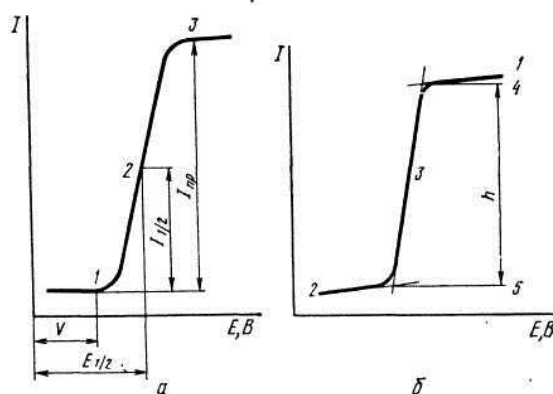


Рисунок 2.11 – Криві визначення потенціалу напівхвилі (а) і висоти полярографічної хвилі (б): 1 – початок хвилі; 2 – половина хвилі; 3 – максимум хвилі

Кількісний аналіз заснований на прямій пропорційній залежності між граничним дифузійним струмом і концентрацією речовини. Ця залежність виражається рівнянням Ільковича, яке для конкретного ртутного краплинного електрода, коли всі коефіцієнти рівняння будуть постійні, має вигляд:

$$I = kc,$$

де I – сила дифузійного струму, мкА; k – константа для даного приладу; c – концентрація визначуваної речовини, ммоль/л.

Для проведення кількісного аналізу використовують методи калібрувального графіка і стандартних добавок. Для побудови калібрувального графіка готують серію розчинів аналізованої речовини різної концентрації і знімають полярограми цих розчинів. Калібрувальний графік будують в координатах дифузійний струм (висота полярографічної хвилі) – концентрація. Користуючись цим графіком, визначають невідому концентрацію речовини за значенням дифузійного струму.

Застосовують прилади – полярографи ПВ-5, ПА-3, УПЕ-6124, LP-60, LP-7, ВІН-102 та ін.

2.3.2 Потенціометричний аналіз

Метод заснований на вимірюванні величини потенціалу електрода, зануреного в досліджуваний розчин, залежно від фізичних або фізико-хімічних процесів у цьому розчині. За зміною різниці потенціалів електродної пари, тобто її ЕДС, можна прослідкувати хід хімічних реакцій і здійснювати контроль технологічного режиму виробництва, можна визначати в одній пробі декілька спільно присутніх речовин, не вдаючись до їх попереднього розділення.

Якщо значення рівноважного потенціалу електрода, відповідні різним моментам титрування потенціометра, нанести на графік, то виходить крива титрування з різкою зміною потенціалу електрода (стрибок потенціалу) в еквівалентній точці. За стрибком потенціалу визначають кінець титрування (рис. 2.12).

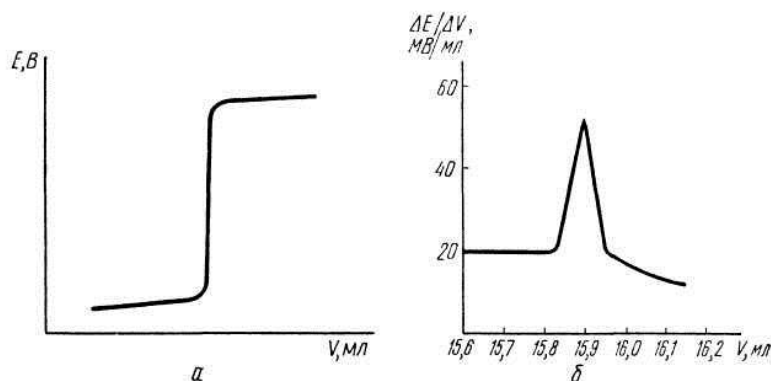


Рисунок 2.12 – Криві потенціометричного титрування в системі координат:

а – $E-V$; б – $(\Delta E / \Delta V) - V$

Для потенціометричного аналізу використовують прилади: рН-метри ЛПУ-01.

Контрольні запитання

1. Що включає в себе термічний аналіз полімерів?
2. Які хімічні та фізичні перетворення в полімерах можна вивчати за допомогою ДТА?
3. Які кінетичні параметри процесу деструкції полімеру можна визначити деривативною термогравіметриєю (ДТГ)?
4. В чому полягає метод Фрімена і Керола?
5. На чому заснований метод інфрачервоної та ультрафіолетової спектроскопії полімерів? Який закон використовується в цих методах?
6. Що таке метод «базової лінії» і для чого він використовується в ІЧС полімерів?
7. На чому заснована газова хроматографія полімерів?
8. Що означає «обернена» газова хроматографія?
9. Які показники полімерів можна визначити за допомогою діаграми утримання?
10. Що характеризує площа під сигналом ЕПР та ЯМР спектрів полімерів?
11. На чому заснований метод мас-спектроскопії полімерів?
12. Як досліджують структури полімерів за допомогою рентгенівського проміння?
13. Що визначають в полімері за допомогою методів Лауе та Дебая-Шерра?

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ВИПРОБУВАНЬ І ДОСЛІДЖЕНЬ КЛЕЇВ

3.1 Показники складу клеїв

До найважливіших показників складу полімерних клейових композицій належать: зовнішній вигляд, густина, масова частка води, летких і нелетких речовин, водневий показник, показники в'язкості та ін. [23, 28].

3.1.1 Зовнішній вигляд. Визначають візуально відповідно до ГОСТ 901. Наважку клейової композиції (25–50 г) поміщають у скляний або порцеляновий стакан місткістю 50–100 см³. Чисту суху скляну паличку або шпатель занурюють у клей і піднімають на 10–20 см над стаканом. Стікаючий клей повинен бути однорідним, без сторонніх механічних включень і згустків. Для визначення зовнішнього вигляду рідких клеїв і клеїв обмеженої життєздатності варто використовувати тільки свіжоприготовлені композиції.

3.1.2 Густина. Найбільш точним методом визначення густини для рідких клейових композицій є метод визначення за допомогою пікнометра відповідно до ГОСТ 21119.5. Він може бути використаний також при визначенні густини твердих клеїв і мастик. Сутність методу полягає в порівнянні мас однакових об'ємів клею і рідини відомої густини і забезпечує точність виміру до 0,05 %.

Сухий пікнометр місткістю 50 см³ зважують разом із пробкою з точністю до 0,0001 г і визначають М1. Потім пікнометр наповнюють дистильованою водою до мітки, слідкуючи за тим, щоб на стінках не залишилося повітряних пухирців, закривають пробкою і поміщають у термостат при температурі 20–25 °С на 30 хв. Після цього пікнометр витирають і визначають масу пікнометра з дистильованою водою (М2).

Дистильовану воду виливають, пікнометр висушують і наповнюють клейовою композицією до мітки, витирають його зовні чистою сухою льняною тканиною та витримують у термостаті при температурі 20–25 °С впродовж 30 хв. Потім пікнометр зважують і визначають масу М3.

Густину клейової композиції ρ обчислюють за формулою, г/см³:

$$\rho = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1},$$

де M_1 – маса сухого пікнометра, г; M_2 – маса пікнометра з дистильованою водою, г; M_3 – маса пікнометра з клейовою композицією, г.

При випробуванні густини твердих клейових композицій у пікнометр зі зразком клею заливають дистильовану воду до мітки і видаляють повітря за допомогою вакуумного ексикатора, приєднаного до вакуум-насоса. Після вакуумування пікнометр із дистильованою водою і зразком переносять у термостат, де витримують впродовж 30 хв при температурі 20–25 °С. Дистильовану воду доводять до мітки, потім зовні пікнометр витирають, зважують і визначають масу M_5 .

Густину твердого клею ρ_t обчислюють за формулою, г/см³:

$$\rho_t = \frac{M_4 \cdot \rho_d}{M_2 - M_5},$$

де M_4 – маса зразка в повітрі, г; M_2 – маса пікнометра з дистильованою водою, г; M_5 – маса пікнометра з дистильованою водою і зразком клею, г; ρ_d – густина дистильованої води, г/см³.

Для визначення густини густих і пастоподібних клейових композицій використовується звичайний хімічний стакан місткістю 15–30 см³. Для випробування густих клеїв використовують шприц з товстою голкою, при роботі з пастоподібними композиціями – шприц без голки. Клей набирають у шприц, пухирці повітря видаляють. Зі шприца клей видавлюють у зважений хімічний стакан та визначають масу клею. У такий же спосіб знаходять масу дистильованої води в тому же об'ємі. Густина обчислюють шляхом розділення маси клею на масу води.

Густину клейових композицій, що містять крупнодисперсний наповнювач, визначають у такий спосіб: мірний циліндр на 50 см³ покривають зсередини шаром противоадгезійної змазки, зважують, заповнюють клеєм і зважують повторно.

Густина незатвердженого клею ρ_n обчислюють за формулою, г/см³:

$$\rho_n = \frac{M_6 - M_7}{V_t} + 0,0012,$$

де M_6 – маса циліндра з клейовою композицією, г; M_7 – маса порожнього циліндра на повітрі, г; V_t – об'єм циліндра при температурі визначення, см³; 0,0012 – густина повітря, яку треба додати до розрахованої густини, тому що циліндр перед заповненням клейовою композицією містив повітря.

3.1.3 Масова частка летких, нелетких, твердих і плівкоутворюючих речовин. Визначення масової частки летучих, нелетучих і твердих речовин виконують відповідно до ГОСТ 17537. Метод полягає у нагріванні проби клейової композиції при певній температурі впродовж заданого проміжку часу або до досягнення постійної маси і визначення масової частки летких і нелетких речовин за різницею результатів зважування до та після нагрівання. Маса проби, температура і час витримки при температурі випробування клейової композиції повинні добиратися залежно від типу полімерної основи клею. У загальному випадку в чашки з плоским дном з білої або чорної жерсті відбирають проби клею масою 1,80–2,20 г і проводять нагрівання впродовж 3 год при температурі 105 ± 2 °С. Перед зважуванням попередньо протерті ацетоном або уайт-спіритом (або іншим розчинником, який відповідає типу клею) чашки витримують в сушильній шафі при температурі випробування не менше 10 хв. Після цього чашки переносять в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури та зважують. Проби клею на випробування ретельно перемішують до однорідної консистенції та переносять у чашки і зважують. Щоб уникнути втрати летючих речовин чашки під час зважування закривають кришками або пластинками. Після зважування чашки відкривають і, обертаючи їх, розподіляють вміст тонким шаром по всій поверхні дна, після чого переносять у сушильну шафу в горизонтальному положенні та нагрівують. Після нагрівання їх переміщують в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури і зважують. Якщо нагрівання проводять до постійної маси, то перше зважування проводять через 1 год, а потім через кожні 30 хв. Розбіжність між результатами двох останніх зважувань не повинна перевищувати 0,01 г.

Нагрівати чашки з клеєм можна при проведенні випробування на установці з ІЧ-лампюю ІК3215-225-250/500, при цьому перше зважування проводять через 5 хв, а потім через кожні 3–5 хв.

Випробування *клеїв, які утворюють поверхневу плівку*, проводять руйнуванням поверхневої плівки, для чого зважені чашки з клеєм поміщають у сушильну шафу, через 10–5 хв виймають з шафи, паличкою або дротом перемішують клей і знову переносять до сушильної шафи. Після закінчення часу нагрівання для даного клею чашки переносять в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури і зважують.

При випробуванні *високов'язких* клейових композицій, які не розтікаються при температурі випробування, застосовують дві попередньо зважені пластинки. Клей переносять на пластинку, накривають її другою пластинкою та обережно стискають. Випробуваний клей при цьому повинен розподілитися між пластинками тонким шаром і не впливати за їхні межі. Пластинки з матеріалом зважують, після чого їх роз'єднують і переносять до сушильної шафи. Після закінчення часу нагрівання для даного клею, чашки переносять в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури та зважують.

При випробуванні *водорозчинних* клеїв наважку клею поміщають у попередньо нагріту, охолоджену та зважену чашку зі скляною паличкою, зогнутою під прямим кутом. Маса наважки становить 0,8–0,9 г. Чашку з клеєм і паличкою поміщають до киплячої водяної бані на 15–20 хв, періодично перемішуючи клей через кожні 2–3 хв.

Після нагрівання чашку знімають, видаляють з дна вологу фільтрувальним папером, охолоджують і зважують.

Масову частку летких (X) і нелетких (X_1) речовин у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100;$$

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100,$$

де m_1 – маса клею до нагрівання, г; m_2 – маса клею після нагрівання, г.

Визначення *масової частки твердих речовин* полягає в екстрагуванні плівкоутворюючої речовини розчинником з наважки клею, відділенні твердої речовини центрифугуванням, висушуванні та зважуванні осаду і визначенні масової частки твердих речовин відносно маси вихідної проби. Відважують від 2,0 до 3,0 г клею, попередньо розмішаного до однорідної маси, поміщають у попередньо зважену пробірку місткістю 25 см³. До проби додають невеликими порціями приблизно 10 см³ розчинника, після чого вміст пробірки ретельно розмішують скляною паличкою. Залишок на паличці після розмішування змивають у ту ж пробірку такою кількістю розчинника, щоб пробірка заповнилася на 3/4 її місткості. Центрифугування проводять на центрифугі з частотою обертання не менше 50 с⁻¹ до повного розподілу суміші та появи над осадом прозорого розчину. Розчин над осадом обережно декантують і в пробірку знову додають 10 см³ розчинника. Додавання розчинника, перемішування його з осадом, центрифугування та декантацію повторюють доти, поки крапля рідини, узята скляною паличкою із пробірки після центрифугування, не буде залишати слідів на фільтрованому папері після випару розчинника. Пробірку з осадом, сушать у сушильній шафі при температурі 105 ± 2 °С до досягнення постійної маси. Перед кожним зважуванням пробірку охолоджують до кімнатної температури в ексикаторі.

Масову частку твердих речовин (X_2) у відсотках обчислюють за формулою

$$X_2 = \frac{m_4}{m_3} \cdot 100,$$

де m_3 – маса клею до нагрівання, г; m_4 – маса висушеного осаду (твердої речовини), г.

Масову частку *плівкоутворюючих речовин* X_3 обчислюють за формулою, %:

$$X_3 = X_1 - X_2,$$

де X_1 – середнє арифметичне значення масової частки нелетких речовин, %;
 X_2 – середнє арифметичне значення масової частки твердих речовин, %.

3.1.4 Масова частка води. Масову частку води визначають відповідно до ГОСТ 11736 за методом Фішера, який заснований на взаємодії води, яка перебуває у випробуваному зразку, з реактивом Фішера – розчин йоду, діюкису сірки та піридину в метанолі.

3.1.5 Водневий показник (pH). Може бути визначений електрометричним і колориметричним способами відповідно до ГОСТ 14231. Перший має більшу точність, але досить складний за апаратурним оформленням, визначення ведуть за допомогою потенціометра ЛЛПУ-2. Колориметричні методи менш точні, але є набагато простішими, завдяки чому знайшли широке застосування в лабораторній і заводській практиці.

Найпоширенішим є метод Міхаеліса, заснований на зміні кольору різних індикаторів залежно від рН розчину. Порівнюючи колір випробуваної рідини з індикатором і колір стандартних розчинів колориметричної шкали, визначають рН у межах від 2,8 до 8,4. Як індикатори Міхаеліса застосовують похідні нітрофенолу, які мають велику чутливість і стійкість. Попередньо за допомогою відомих індикаторів (лакмусу, фенолфталеїну, універсального індикатора) орієнтовно встановлюють концентрацію водневих іонів, яку потім уточнюють при порівнянні зі стандартними розчинами.

Для визначення рН деяких типів клеїв, зокрема на основі сечовиноформальдегідних олігомерів, запропоновано наступний спосіб підготовки матеріалу для аналізу. Клейову плівку товщиною не більше 0,5 мм, нанесену на силікатне скло, висушують при кімнатній температурі впродовж 12–15 год. Висохлу плівку знімають зі скла і подрібнюють у ступці. Наважку клею (близько 2 г) переносять у колбу з кварцового скла та заливають 10 см³ дистильованої води. Через 15 хв визначають рН, після чого випробування повторюють через кожні 24 год до одержання співпадаючих результатів.

3.1.6 Показник в'язкості. Визначають на віскозиметрах ВЗ-246, ВЗ-4, Хеплера, ротаційних віскозиметрах і за стандартним кухлем ВМС. За стандартним кухлем ВМС і на віскозиметрах ВЗ-246 і ВЗ-4 визначають умовну

в'язкість більшості смол і ненаповнених компаундів на їхній основі (ГОСТ 8420), на віскозиметрі Хеплера – умовну в'язкість усіх вихідних смол і відповідних ненаповнених компаундів, а на ротаційних віскозиметрах – динамічну в'язкість особливо густих клеїв і та ін.

Для визначення умовної в'язкості застосовують:

- Віскозиметр типу ВЗ-246 з діаметром сопла 2, 4 і 6 мм і місткістю не менше $100 \pm 1 \text{ см}^3$ (до 01.01.93 допускалося застосовувати віскозиметри ВЗ-1 з діаметрами сопла 2,5 і 5,4 мм і ВЗ-4 з діаметром сопла 4 мм).

- Віскозиметр кульковий (рис. 3.1) являє собою скляну трубку 3, нижній кінець якої закритий пробкою 1, у комплекті зі сталевю кулькою 4 діаметром 7,938 мм. Скляна трубка довжиною 350 мм і діаметром 20 мм з нанесеними на ній мітками 2 і 5, відстань між якими 250 мм, вертикально укріплена в штативі 6.

Визначення умовної в'язкості на віскозиметрі типу ВЗ-246 (ВЗ-4). Віскозиметр поміщають у штатив і за допомогою рівня встановлюють у горизонтальному положенні. Під сопло віскозиметра ставлять посудину. Отвір сопла закривають скляною пластинкою, клей наливають у віскозиметр із надлишком, щоб утворився опуклий меніск над верхнім краєм віскозиметра. Наповнюють віскозиметр повільно, щоб запобігти утворенню пухирців

повітря. Надлишок клею та пухирці повітря видаляють за допомогою скляної пластинки або алюмінієвого диска, які зрушуються по верхньому краю віскозиметра в горизонтальному напрямку таким чином, щоб не утворилося повітряного прошарку.

Відкривають отвір сопла і одночасно з появою клею з сопла включають секундомір. У момент першого переривання струменя клею секундомір зупиняють і від-

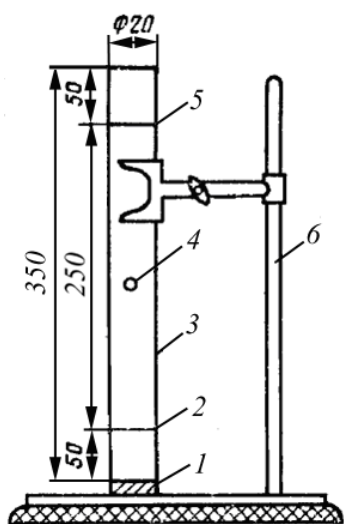


Рисунок. 3.1 – Кульковий віскозиметр

1 – пробка; 2 – нижня мітка; 3 – трубка;
4 – кулька; 5 – верхня мітка; 6 – штатив

раховують час витікання в секундах.

Визначення умовної в'язкості на кульковому віскозиметрі.

Визначення умовної в'язкості *прозорих* матеріалів. Скляну трубку віскозиметра встановлюють вертикально і заповнюють клеєм на 1–2 см вище верхньої мітки. У випадку утворення пухирців повітря їх видаляють скляною паличкою після підняття на поверхню. Потім вільно опускають сталеву кульку в центр трубки і в момент досягнення нижнім краєм кульки верхньої мітки включають секундомір. Коли кулька досягне нижнім краєм нижньої мітки трубки, секундомір зупиняють і відраховують час проходження кульки в секундах між двома мітками трубки віскозиметра з погрішністю не більше 0,2 с.

Визначення умовної в'язкості *непрозорих* матеріалів. У вертикально встановлену скляну трубку до нижньої мітки наливають гліцерин, а потім трубку віскозиметра заповнюють клеєм до верхньої мітки. Потім вільно опускають сталеву кульку в центр трубки і в момент досягнення нижнім краєм кульки верхньої мітки включають секундомір. Коли кулька досягне нижнім краєм нижньої мітки трубки, секундомір зупиняють і відраховують час проходження кульки в секундах між двома мітками трубки віскозиметра з погрішністю не більше 0,2 с. Замість гліцерину можна застосовувати іншу прозору рідину, яка не зміщується з випробуваним матеріалом.

Визначення умовної в'язкості на стандартній кухлі ВМС. Умовну в'язкість за стандартним кухлем ВМС, яка являє собою циліндричну посудину, виготовлену з латуні або нержавіючої сталі (рис. 3.2), визначають при 20 ± 2 °С. Клей ретельно розмішують, наливають повний кухоль, піднімають його та спостерігають за рівнем клею. Коли рівень клею в кухлі понизиться і відкриється верхній бічний отвір, включають секундомір. Секундомір зупиняють у той момент, коли рівень клею досягає нижнього бічного отвору.

За показник в'язкості приймають час витікання клею від верхнього до нижнього отвору кухля, виражений в секундах.

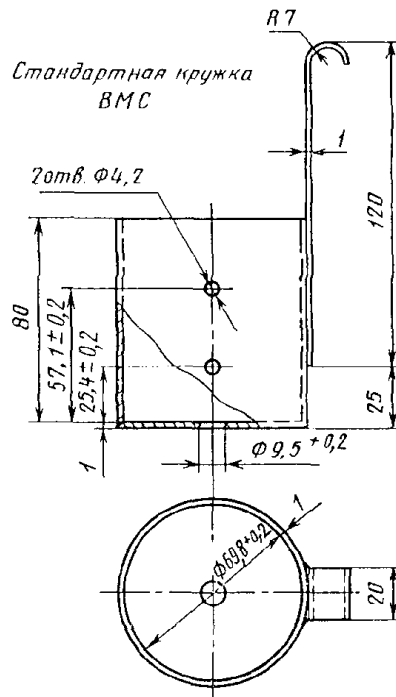


Рисунок. 3.2 – Стандартний кухоль ВМС

Визначення динамічної в'язкості.

Випробування проводять відповідно до ГОСТ 25276 на ротаційному віскозиметрі Реотест будь-якої марки. Клей у кількості 50 см³ перемішують скляною або дерев'яною паличкою, поміщають у вимірювальний пристрій, витримують 15 хв при 25 °С. Після цього внутрішній циліндр обертають впродовж 10 хв на одному із щаблів від 7 до 12 і знімають значення, яке встановилося на шкалі.

Динамічну в'язкість (η), Па·с, обчислюють за формулою

$$\eta = z \cdot f \cdot \alpha \cdot 10^{-3},$$

де α – показник шкали віскозиметра; z – стала циліндра, Па; f – фактор градієнта зрушення, с.

Величини z і f зазначені в інструкції на прилад.

3.2 Показники технологічності

До найбільш важливих показників технологічності клеїв відносяться показник плинності розтопу, товщина клейового шару, життєздатність і режим тверднення клею, модуль зсуву в клейовому шарі, твердість і ударна в'язкість затвердненого клею, усадка, водопоглинення та ін.

3.2.1 Показник плинності розтопу. Показник плинності розтопу (ППР) клею визначають як для звичайних термопластичних полімерів (див. розд. 1.4.2).

3.2.2 Життєздатність клею. Життєздатністю клею прийнято називати період часу, впродовж якого він з плинного, рідкого стану переходить в желатиноподібний при температурі 20 °С. Таке перетворення може бути здійснене як під дією різних твердників, так і у відсутності їх.

При визначенні життєздатності (часу желатинізації) у відсутності твердників, клейовий розчин наливають у стакан місткістю 100 см³ та при періодичному перемішуванні витримують при 20 °С до початку желатинізації. Якщо температура навколишнього середовища вища або нижча вказаної, то випробування треба проводити у водяному термостаті при 20 °С, при цьому рівень клейового розчину в стакані має бути на 10–20 мм нижчим за рівень води в термостаті. За життєздатність приймають час (годин чи діб) від моменту наповнення стакану клейовим розчином до моменту втрати плинності розчину.

При визначенні життєздатності (часу желатинізації) у присутності твердників, клейовий розчин у кількості 60 г зважують у стакані місткістю 100 см³, у стакан додають відповідну кількість твердника та ретельно перемішують отриману композицію скляною паличкою впродовж 5 хв. Композицію заливають у пробірку та встановлюють у термостат з температурою 20 °С і витримують при цій температурі до переходу композиції з рідкоплинного стану в желатиноподібний по положенню меніска композиції в пробірці. Для цього через кожні 30 хв пробірку нахиляють на 45–75° від вертикального положення в будь-який бік і спостерігають за положенням меніска. Якщо впродовж 15 с він не змінює свого положення щодо осрової лінії пробірки, то цей момент буде відповідати життєздатності клею.

3.2.3 Модуль зсуву в клейовому шарі. Модуль зсуву в клейовому шарі визначають відповідно до ГОСТ 25717. Даний стандарт встановлює два методи визначення модуля зсуву клею в клейовому шарі (А і Б).

Метод А передбачає визначення модуля зсуву клею багатошарових склеєних зразків в умовах нормальних ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$), знижених (до $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) і підвищених (до $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах.

Метод Б передбачає визначення модуля зсуву клею одношарових склеєних зразків в умовах нормальної температури.

Метод визначення модуля зсуву клею багатошарових склеєних зразків (метод А). Для випробувань застосовують багатошаровий склеєний металевий зразок. Форма, розміри зразка і його деталей наведені на рис. 3.3 і в табл. 3.1.

Металеві деталі для склеювання зразка виготовляють зі сталі марки 30ХГСА за ДСТ 11269.

Для випробування використовується розривна або універсальна машина для статичних випробувань, яка дозволяє проводити випробування на розтягування з постійною швидкістю руху рухомого затиску машини від 0,05 до 5 мм/хв. Використовується також кріо- або термокамера, які забезпечують рівномірне охолодження зразка до $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ або нагрівання зразка до $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

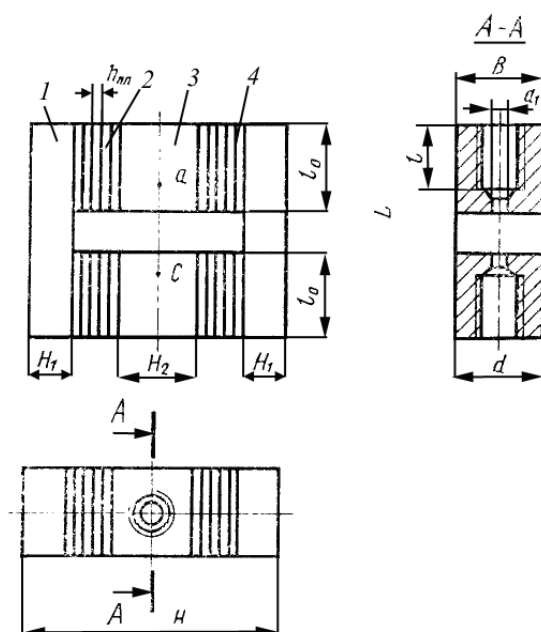


Рисунок 3.3 – Форма і розміри зразка та деталей для визначення модуля зсуву в клейовому шарі: 1 – бічна пластина; 2 – пластинка; 3 – кріпильний вкладиш; 4 – клейовий шар; аС – база виміру деформації (20–30 мм)

Таблиця 3.1 – Розміри зразка та деталей для визначення модуля зсуву в клейовому шарі

Позначення розмірів зразка і деталей	Розміри, мм	Позначення розмірів зразка і деталей	Розміри, мм
H	60	H_1	10
B	20–0,1	H_2	20
L	50–0,1	d	М 10 кл. 3
l_0	210–0,1	l	15
$h_{пл}$	2	d_1	5

Зразок, зібраний з деталей, перед склеюванням вимірюють.

Тривалість витримки при температурі випробування повинна бути 45–60 хв.

Після випробування зразок піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування: по площині склеювання або по клею. Характер руйнування оцінюють у відсотках від номінальної площі склеювання з похибкою не більше 10 %. Результати, отримані на зразках, що мають непоклеєні місця, не враховують.

Модуль зсуву клею в клейовому з'єднанні $G_{кл}$ (МПа) обчислюють за формулою:

$$G_{кл} = \frac{\Delta P \cdot H_{кл}}{2l_0 \cdot B \left[\Delta l - \frac{\Delta P}{B} \left(\frac{h}{l_0 \cdot G_m} + \frac{L - 2l_0}{2H_1 \cdot E_m} \right) \right]},$$

де ΔP – збільшення навантаження P на лінійній ділянці діаграми «навантаження-деформація», H ; Δl – збільшення деформації зразка, що відповідає збільшенню навантаження ΔP , мм; $H_{кл}$ – сумарна товщина клейових шарів зразка, мм; h – середня товщина блоку металевих пластин (рис. 2.2), мм; $2H_1$ – сумарна товщина бічних пластин, мм; B – ширина зразка, мм; L – висота зразка, мм; k – висота пластинок (довжина клейового шару), мм; G_m – модуль зсуву металу, що склеюється, при температурі випробування, МПа (обирають відповідно до марки металу, який використовується для

виготовлення зразка – 3ОХГСА, ХІ8Н9Т або сплаву Д16); E_m – модуль нормальної пружності металу, який склеюється, при температурі випробування, Мпа (обирають відповідно до марки металу, який використовується для виготовлення зразка).

Метод визначення модуля зсуву клею одношарових склеєних зразків (метод Б)

Для випробування застосовують склеєний металевий зразок, форма та розміри якого наведені на рис. 3.4.

Пластини для склеювання розміром 196×105 мм вирізують із одного листа металу товщиною 4 мм. Пластини розмічають на смуги розміром 105 × 28 мм, маркують і вимірюють товщину кожної смуги по її центру. Пластини склеюють по всій їхній площі за технологією, що відповідає типу випробовуваного клею. Склеєні пластины розрізають по розмітці на смуги, з яких виготовляють п'ять зразків. Виготовлені зразки перед випробуванням кондиціюють.

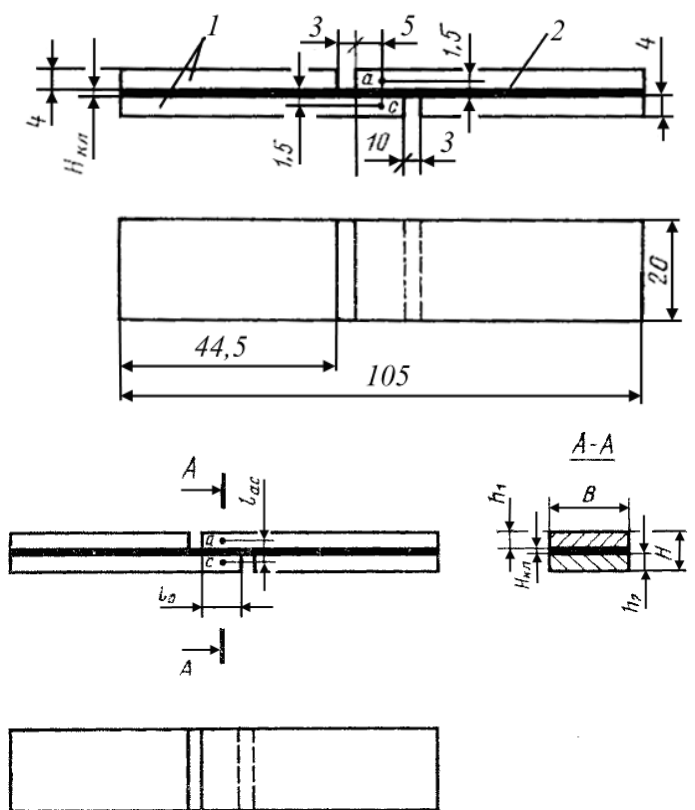


Рисунок. 3.4 – Форма та розміри зразка для визначення модуля зсуву клею одношарових склеєних зразків: 1– метал; 2 – клейовий шар; ас – база виміру деформації

Перед випробуванням вимірюють довжину клейового шару l_0 , ширину зразка B , товщину в середині напустки (H).

Товщину клейового шару $H_{\text{кл}}$ обчислюють за формулою, мм:

$$H_{\text{кл}} = H - (h_1 - h_2),$$

де H – товщина склеєного зразка в середині напустки, мм; h_1 , h_2 – товщина пластин у середині напустки, мм.

Зразок зі встановленим на ньому приладом (датчиком) для вимірювання деформації встановлюють у затискачі машини для випробування. Зразок піддають розтягуванню та далі візуальному огляду.

Модуль зсуву клею в клейовому з'єднанні $G_{\text{кл}}$ (Мпа) обчислюють за формулою:

$$G_{\text{кл}} = \frac{\Delta P \cdot H_{\text{кл}}}{l_0 \cdot B \left[\Delta l - \frac{\Delta P (l_{\text{ас}} - H_{\text{кл}})}{B \cdot G_{\text{м}} \cdot l_0} \right]},$$

де ΔP – збільшення навантаження P на лінійній ділянці діаграми «навантаження-деформація», H ; $H_{\text{кл}}$ – товщина клейового шару, мм; B – ширина зразка, мм; l_0 – довжина клейового шару, мм; Δl – збільшення деформації зразка, що відповідає збільшенню навантаження ΔP , мм; $l_{\text{ас}}$ – відстань між базовими точками, мм; $G_{\text{м}}$ – модуль зсуву металу, який склеюється, МПа (обирають відповідно до марки металу, який використовують для виготовлення зразка).

3.2.2 Життєздатність клею. Життєздатністю клею прийнято називати період часу, впродовж якого він з плинного, рідкого стану переходить в желатиноподібний при температурі 20 °С. Таке перетворення може бути здійснене як під дією різних твердників, так і у відсутності їх.

При визначенні життєздатності (часу желатинізації) у відсутності твердників, клейовий розчин наливають у стакан місткістю 100 см³ та при періодичному перемішуванні витримують при 20 °С до початку желатинізації.

Якщо температура навколишнього середовища вища або нижча вказаної, то випробування треба проводити у водяному термостаті при 20 °С, при цьому рівень клейового розчину в стакані має бути на 10–20 мм нижчим за рівень води в термостаті. За життєздатність приймають час (годин чи діб) від моменту наповнення стакану клейовим розчином до моменту втрати плинності розчину.

При визначенні життєздатності (часу желатинізації) у присутності твердників, клейовий розчин у кількості 60 г зважують у стакані місткістю 100 см³, у стакан додають відповідну кількість твердника та ретельно перемішують отриману композицію скляною паличкою впродовж 5 хв. Композицію заливають у пробірку та встановлюють у термостат з температурою 20 °С і витримують при цій температурі до переходу композиції з рідкоплинного стану в желатиноподібний по положенню меніска композиції в пробірці. Для цього через кожні 30 хв пробірку нахиляють на 45–75° від вертикального положення в будь-який бік і спостерігають за положенням меніска. Якщо впродовж 15 с він не змінює свого положення щодо осрової лінії пробірки, то цей момент буде відповідати життєздатності клею.

3.2.5 Ударна в'язкість затвердненого клею. Ударну в'язкість затвердненого клею визначають відповідно до ГОСТ 4645 аналогічно звичайним пластмасам.

3.2.6 Усадка. Усадку клеїв на основі смол, які не містять розчинників і кополімерів ненасичених поліестерів з ди- або поліфункціональними мономерами, можна визначати за різницею густин вихідної композиції та композиції в затвердненому стані. Обчислення ведуть за формулою:

$$y = \frac{\rho_v}{\rho_{\text{зат}}},$$

де ρ_v – густина вихідної клейової композиції; $\rho_{\text{зат}}$ – густина затвердненої клейової композиції.

Густину вихідної та затвердненої клейовий композицій визначають за допомогою пікнометрів.

3.2.7 Водопоглинання. Водопоглинання клейового шару визначають відповідно до ГОСТ 21513 за методом, який заснований на визначенні маси

води, яка поглинена клейовим шаром на поверхні, що склеюється, зануреної у воду при певних температурі і часі випробування.

Для випробування застосовують пластинки з алюмінієвої фольги або алюмінієвих аркушів розміром 50×50 мм і товщиною 0,25–0,3 мм, що мають отвір у верхній частині діаметром 1–2 мм. Перед нанесенням клею пластинки підготовляють, пронумеровують і зважують.

В'язкість клейової композиції, метод нанесення, режим висушування, товщина і час витримки клейового шару обираються виходячи з типу клею. Клейовий шар наносять на один бік пластинок.

Пластинки з клейовим шаром, попередньо зважені, вільно підвішують на відстані 10 мм одна від одної на гачок з мідного дроту в скляну ванночку, наповнену дистильованою водою з температурою 20 ± 2 °С. Пластинки повинні бути повністю занурені у воду. Пухирці повітря, що з'явилися на покритті після занурення зразка у воду, видаляють м'яким пензликом. Через добу пластинки виймають з води, висушують фільтрувальним папером, поміщають у попередньо зважений стакан, закривають кришкою і знову зважують.

Водопоглинання W_{Π} у відсотках обчислюють за формулою:

$$W_{\Pi} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_1 - m_0},$$

де m_0 – маса чистої пластинки, г; m_1 – маса пластинки з клеєм до випробування, г; m_2 – маса пластинки з клеєм після випробування, обумовлена різницею маси пластинки зі стаканчиком і маси стаканчика, г.

3.3 Показники призначення

3.3.1 Міцносні показники клейового з'єднання

3.3.1.1 *Міцність при розшаровуванні.* Міцність при розшаровуванні визначають відповідно до ГОСТ 28966.1 за методом, заснованим на визначенні навантаження, що руйнує клейове з'єднання, шляхом виміру зусиль, які спричиняють розшаровування склеєних між собою в будь-якій комбінації плівкових матеріалів і наведених до лінійних розмірів клейового шва. При розшаровуванні зусилля діє перпендикулярно до поздовжньої осі площини

клеювого шва. Даний метод не застосовується для дослідження гумових клеїв.

Зразок, призначений для випробування, являє собою дві склеєні між собою м'які підложки – гнучкі плівкові матеріали з модулем пружності від 10^{-2} до 10^2 МПа і товщиною від 10 до 1000 мкм (полівінілхлорид – пластифікований, непластифікований, армований тканиною, поліетилен, армований поліетилен, поліпропілен, поліетилентерефталат, поліуретан, целофан, фторопласт, папір, фольга алюмінієва або мідна та ін.).

Загальний вигляд і розміри підложок і зразка для випробування наведені на рис. 3.5.

На підготовлену поверхню підложки наносять полімерний клей. Для кожного виду клею використовують відповідну підготовку поверхні до склеювання, кількість, спосіб нанесення, умови висушування та затверднення клею.

Для формування клеювого шва, забезпечення його рівномірності за товщиною та довжиною поверхні, що склеюється, а також для усунення браку склеєний зразок пропускають через проріз спеціального устаткування (рис. 3.6).

Залежно від товщини матеріалів, які склеюються, і клеювого шва в устаткуванні змінюється відстань між підпружинними валиками таким чином, щоб у результаті проходження зразка через зону формування в клеювому шві не створювалася додаткова напружка внаслідок взаємного зсуву підкладок, що склеюються. Тиск, який допускається, при формуванні клеювого шва становить від 0,7 до 1,0 МПа.

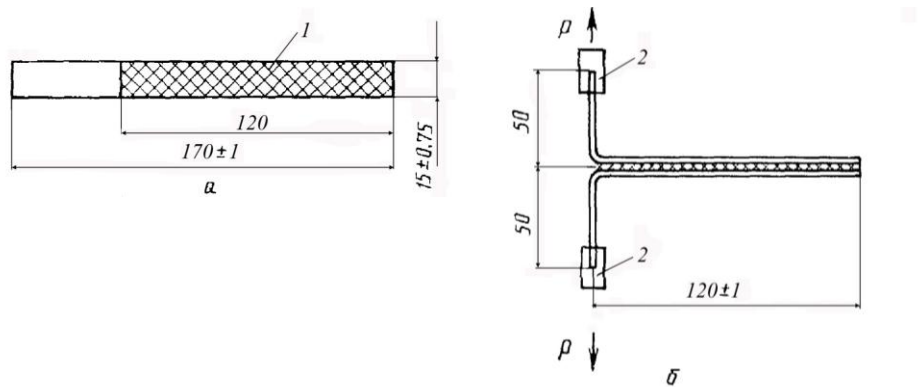


Рисунок 3.5 – Вигляд і розміри підложок і зразка для випробування на міцність при розшаровуванні: *a* – підложка; *б* – зразок для випробування;
1 – площа склеювання; 2 – затискачі

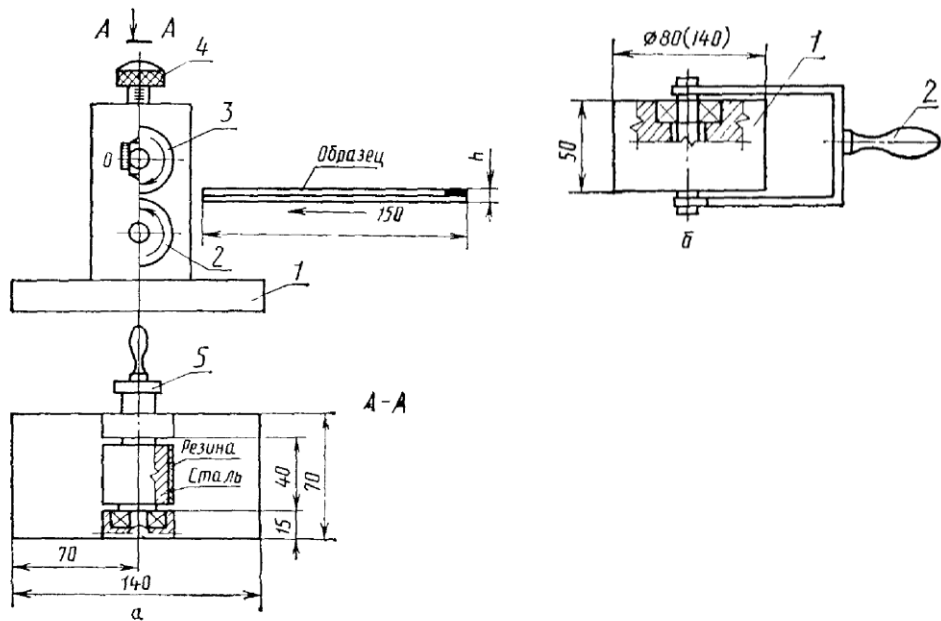


Рисунок 3.6 – Устаткування для формування клейового шва: *a* – механічний пристрій: 1 – основа; 2 – відомий валик діаметром 40 мм; 3 – ведучий валик діаметром 40 мм; 4 – регулювальний гвинт; 5 – рукоятка (привід);
б – ручний пристрій: 1 – ковзанка; 2 – ручка

Для формування клейового шва може бути використаний ручний сталевий коток масою 3 кг при товщині матеріалів до 100 мкм і масою 6 кг при товщині матеріалів до 1000 мкм. При цьому котком прокочують по зразку в обох напрямках його поздовжньої осі не менше 3-х разів.

Склеєний зразок після формування клейового шва витримують при температурі 23 ± 2 °C впродовж 24 годин.

Перед випробуванням вимірюють товщину матеріалів, що склеюються, довжину та ширину клейового шва.

Випробування на розшаровування проводять на розривній машині (ГОСТ 7762 або ГОСТ 7855) при швидкості пересування рухомого затискача 100 мм/хв. При розриві однієї з підложок зразка випробування проводять при вибірковій швидкості 30–100 мм/хв.

Випробування на розшаровування проводять при температурі 23 ± 2 °C. Під час випробувань при підвищених і знижених температурах у камеру розривної машини із заданою температурою вводять зразок і ви-

тримують впродовж 30–45 хв. Після цього проводять випробування на розшаровування.

При випробуванні підложок з різнорідних матеріалів підложку з більшим модулем пружності затискають у нерухомому затискачу розривної машини, а підложку з меншим модулем пружності – у рухомому затискачу. Включають розривну машину і проводять розшаровування до повного відділення підложок.

Результати випробувань підраховують за діаграмою самописного приладу «зусилля-переміщення рухомого затискача» або «зусилля-час» відповідно до рис. 3.7.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне, не менше 50 % найменших значень максимумів, але не менше 5. При цьому перше максимальне зусилля не враховують.

Зразки, що зруйнувалися в ході випробувань і після них, підлягають візуальному огляду для визначення виду руйнування (адгезійне, когезійне, змішане). Види руйнування зразків наведені в табл. 3.2.

Крім зазначених видів руйнувань можуть мати місце «змішані» руйнування, які позначають у такий спосіб: КМР (50 %) + ККР (50 %), де в дужках указують площу склеювання, що виражена у відсотках з даним видом руйнування.

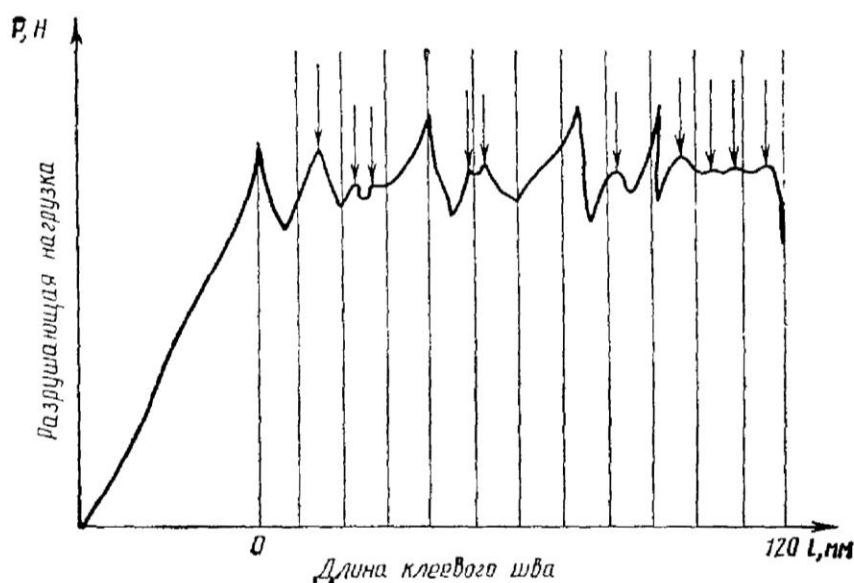
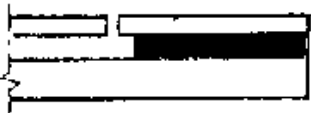
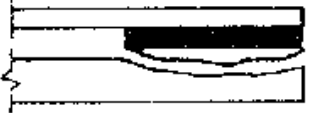
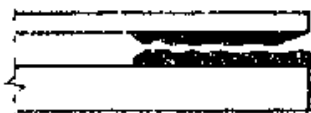
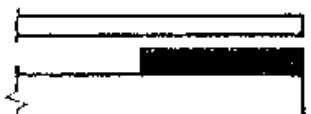


Рисунок 3.7 – Діаграма «Зусилля – переміщення рухомого затискача»,
яка одержана за допомогою самописного приладу
(стрілками зазначені мінімальні максимуми)

Таблиця 3.2 – Види руйнування зразків

Вид руйнування зразка	Найменування виду руйнування	Позначення виду руйнування
	Розрив підложки	ПР
	Когезійне руйнування по матеріалу	КМР
	Когезійне руйнування по клею	ККР
	Адгезійне руйнування	АР

Міцність клейового з'єднання при розшаровуванні $\Pi_{\text{роз}}$ обчислюють за формулою, Н/м:

$$\Pi_{\text{роз}} = \frac{P}{b},$$

де P – руйнуюче зусилля, Н; b – ширина клейового шва, м.

При цьому:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n},$$

де P – середнє арифметичне не менше 50 % найменших значень максимумів, але не менше 5. Перше максимальне зусилля не враховують; P_i – руйнуюче зусилля, Н; i – число руйнуючих зусиль; n – число найменших значень максимумів;

$$b = \frac{\sum_{i=1}^5 b_i}{5},$$

де b – середнє арифметичне результатів п'яти вимірів ширини ділянки клейового шва по довжині напустки; b_i – ширина клейового шва одного зразка, м.

3.3.1.2 Міцність при відшаруванні. Міцність при відшаруванні визначають відповідно до ГОСТ 28966.2 за методом, заснованому на визначенні навантаження, що руйнує клейове з'єднання, шляхом вимірювання зусиль, які спричиняють відшарування гнучкого плівкового матеріалу від твердого, та доводять до лінійних розмірів клейовий шов.

Відшаровування проводять під кутом 90 або 180° або під заданим кутом від 90 до 150°. При відшаровуванні під кутом 180° зусилля діє паралельно поздовжньої осі площини твердої підложки. При відшаруванні під кутом 90° зусилля діє перпендикулярно до поздовжньої осі твердої підложки. При відшаровуванні під заданим кутом від 90 до 150° (зусилля діє під будь-яким обраним кутом до поздовжньої осі твердої підложки). Даний метод не застосовується при дослідженні гумових клеїв.

Зразок, призначений для випробування, являє собою склеєні м'яку і тверду підложку.

М'яка підложка – це гнучкі плівкові матеріали з модулем пружності від 10^{-2} до 10^2 МПа та товщиною від 10 до 1000 мкм: полівінілхлорид (пластифікований, непластифікований, армований тканиною), поліетилен, армований поліетилен, поліпропілен, поліетилентерефталат, поліуретан, целофан, фторопласт, папір, фольга (алюмінієва, мідна) та ін.

Тверда підложка – це тверді листові та плоскі металеві й неметалічні матеріали товщиною від 1,5 до 10,0 мм: сталь, алюміній, мідь, латунь, ти-

тан, молібден і інші метали, дерево, кераміка, графіт, пластмаси, бетонні плити, фанера, картон та ін.

Рекомендована товщина твердої підложки зі сталі, алюмінію, латуні, міді, титану, молібдену й інших металів – 1,5–3,0 мм, з дерева, пластмаси – 1,5–10 мм, кераміки, графіту, фанери – 3–10 мм, картону – 1,5–3,0 мм. Як тверду підложку використовують також бетонні плити товщиною 8–10 мм.

Загальний вигляд і розміри підложок і зразка для випробування наведені на рис. 3.8.

На підготовлені поверхні підложок наносять полімерний клей. Для кожного виду клею використовують відповідну підготовку поверхні склеювання, кількість, спосіб нанесення, умови висушування або затверднення клею.

Для формування клейового шва, забезпечення його рівномірності по товщині по всій довжині поверхні, що склеюється, а також усунення дефектів склеєний зразок пропускають крізь проріз спеціального пристрою або використовують ручну сталеву ковзанку масою 3 кг при товщині матеріалів до 100 мкм і масою 6 кг при товщині матеріалів до 1000 мкм. При цьому ковзанкою прокочують по зразку в обох напрямках його поздовжньої вісі не менше 3 разів.

Для формування клейового шва може бути використаний склеєний зразок після формування клейового шва, який витримують при температурі 23 ± 2 °C впродовж 24 год.

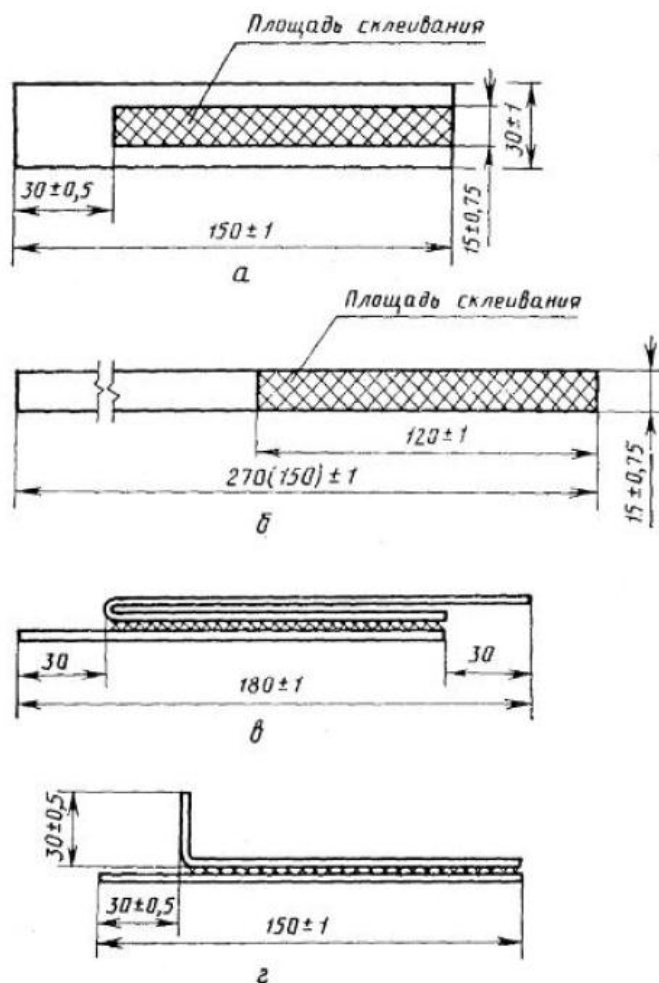


Рисунок. 3.8 – Вигляд і розміри підложок і зразка для випробування на міцність при відшаруванні: *а* – тверда підложка; *б* – м'яка підложка; *в* – зразок для випробування під кутом 180 °; *г* – зразок для випробування під кутом від 90 до 150°

Перед випробуванням вимірюють товщину матеріалів, що склеюються, довжину та ширину клейового шва.

Випробування на відшаровування проводять на розривній машині (ГОСТ 7762 або ГОСТ 7855), яка забезпечена пристроєм для випробування під різними кутами від 90 до 150° (рис. 3.9), при швидкості пересування рухливого затиску 100 мм/хв. При розриві однієї з підложок зразка випробування проводять при вибірковій швидкості 30–100 мм/хв.

Випробування на відшаровування клейового з'єднання проводять при температурі 23 ± 2 °С. При проведенні випробувань при підвищених і знижених температурах у камеру розривної машини із заданою температурою

вводять зразок і витримують впродовж не менш 30 хв. або часу, відповідно до типу клею. Після цього проводять випробування на відшаровування.

Жорстку підложку зразка закріплюють у нерухливому затискачу розривної машини, м'яку підложку – у рухливому.

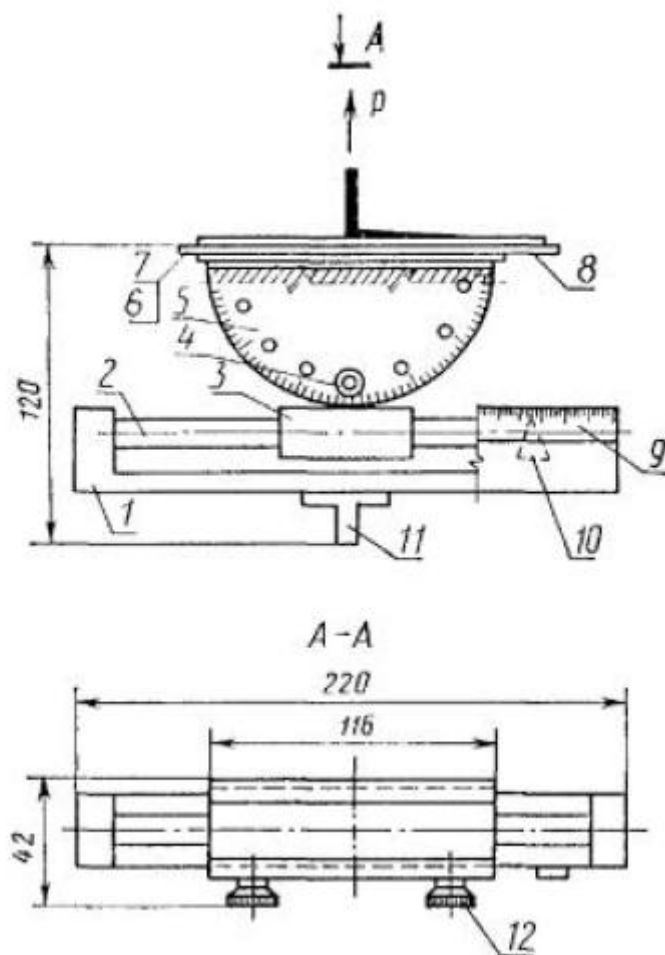


Рисунок 3.9 – Пристрій для випробування під різними кутами: 1 – основа; 2 – напрямна; 3 – полозки; 4 – фіксатор; 5 – кутомір; 6, 7 – притискні гайки, планки та гвинти; 8 – зразок; 9 – лінійка; 10 – стрілка; 11 – перехід; 12 – затяжні гайки

При випробуванні під кутом 180° зразок закріплюють безпосередньо в затискачах розривної машини. При випробуванні під кутом 90° і під заданим кутом від 90 до 150° зразок закріплюють через пристрій, що кріплять у нерухливому затискачу машини.

Схема векторів прикладення зусиль при відшаруванні під різними кутами наведена на рис. 3.10.

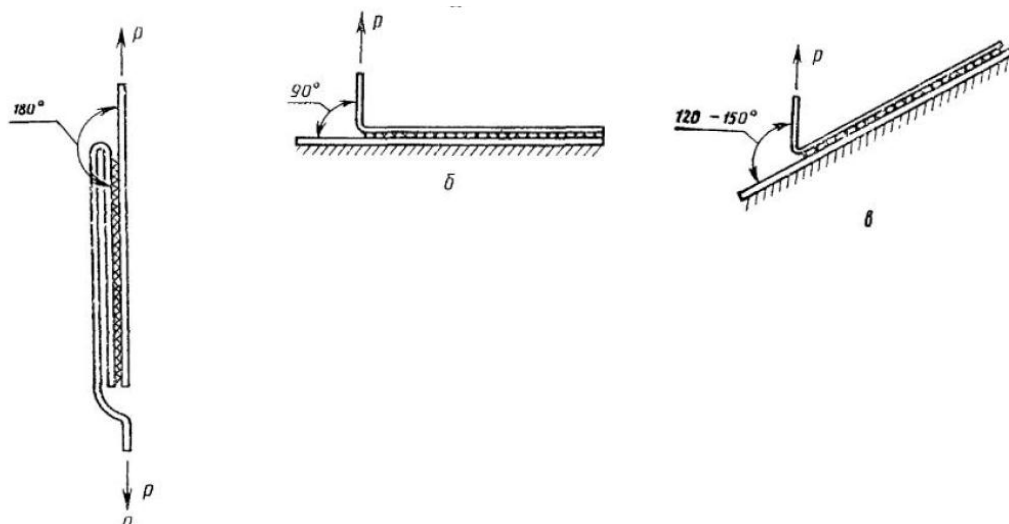


Рисунок 3.10 – Схема векторів прикладення зусиль при відшаровуванні під різними кутами: *a* – під кутом 180°; *б* – під кутом 90°; *в* – під кутом від 90 до 150°

Вмикають розривну машину та проводять випробування до повного відшарування м'якої підложки від твердої.

Результати випробувань розраховують за діаграмою самописного приладу «зусилля-переміщення рухливого затискача» або «зусилля-час» відповідно до рис. 3.7.

За результат випробувань беруть середнє арифметичне не менш 50 % найменших значень максимумів, але не менше 5. При цьому перше максимальне зусилля не враховують.

Зразки, що зруйнувалися в ході випробувань і після них, підлягають візуальному огляду для визначення виду руйнування: адгезійне, когезійне, змішане. Види руйнування зразків наведені в табл. 3.1. Крім зазначених видів руйнувань можуть мати місце «змішані» руйнування, позначувані в такий спосіб: КМР (50 %) + ККР (50 %), де в дужках вказують площу склеювання, виражену у відсотках з даним видом руйнування.

Міцність клейового з'єднання при відшаруванні $\Pi_{\text{відш}}$ обчислюють за формулою, Н/м:

$$\Pi_{\text{відш}} = \frac{P}{b},$$

де P – руйнівне зусилля, Н; b – ширина клейового шва, м.

При цьому:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n},$$

де P – середнє арифметичне не менше 50 % найменших значень максимумів, але не менше 5. Перше максимальне зусилля не враховують; P_i – руйнівне зусилля, Н; i – кількість руйнівних зусиль; n – кількість найменших значень максимумів;

$$b = \frac{\sum_{i=1}^5 b_i}{5},$$

де b – середнє арифметичне результатів п'яти вимірів ширини ділянки клейового шва по довжині напустки; b_i – ширина клейового шва одного зразка, м.

3.3.1.3 Міцність при зсуві. Міцність при зсуві визначають відповідно до ГОСТ 14759 за методом, заснованим на визначенні величини руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка, склеєного внапуск, зусиллями, що прагнуть зрушити одну половину зразка щодо іншої.

Міцність при зсуві визначають на машині, що дозволяє проводити випробування на розтяг та вимірювати величину навантаження з точністю до 1 %. Випробування при зниженій і підвищеній температурах проводять на машинах, які при випробуваннях при нормальній температурі додатково обладнанні знімними охолоджувальними та нагрівальними камерами, для охолодження та нагрівання випробуваних зразків, або на машинах, спеціально призначених для цих цілей.

Зразок, призначений для випробувань, являє собою дві смуги листового металу, склеєних між собою внапуск (рис. 3.11).

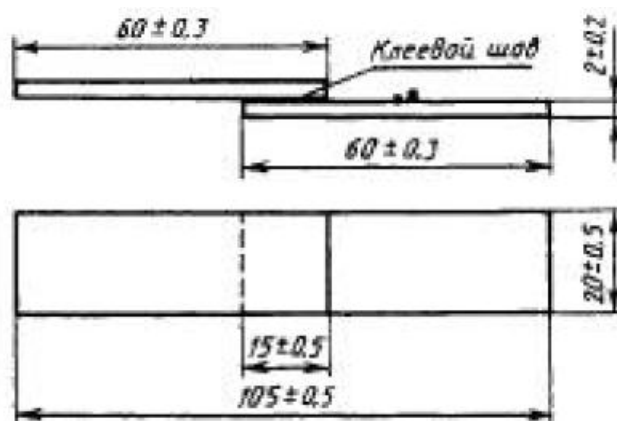


Рисунок 3.11 – Форма та розміри зразка для визначення міцності при зсуві

Можна також застосовувати зразки довжиною до 200 мм і із просвердленими отворами. Відстань між центрами отворів повинна бути не менше 70 мм. Отвори повинні розташовуватися симетрично стосовно крайок напустки. Зразки кріпляться в затискачах машини за допомогою шпильок. Склеєні зразки витримують до випробування не більше 12 год.

Схема вимірювання зразків наведена на рис. 3.12.

Рекомендується визначати товщину клейового шва як різницю між середнім значенням товщини зразка по місцю з'єднання внапуск та сумою товщини смуг, які склеюються, і обмірюваних біля напустки. Ширину зразка вимірюють у трьох місцях: з двох сторін біля напустки і b_1 і b_2 посередині напустки B .

Ширину напуску обчислюють за формулою:

$$b = b_1 + b_2 - B.$$

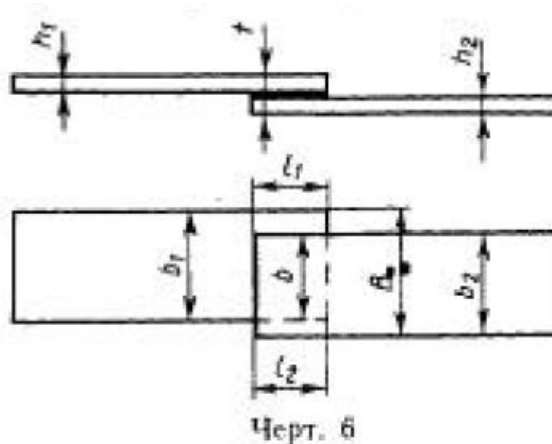


Рисунок 3.12 – Схема вимірювання зразків для визначення міцності при зсуві

Довжину напуску вимірюють з двох боків (l_1 і l_2) і обчислюють середнє арифметичне (l).

Для того щоб забезпечити встановлення зразків у затискачі машини на однаковій відстані від кінців зразка, на кожному зразку рекомендується наносити поперечні мітки на відстані 55 мм одна від одної.

Випробування зразків клейових з'єднань проводять при 20 °С и температурах, які кратні 20 або 25 °С. Охолодження або нагрівання зразків до температури випробування виконують у спеціальних камерах. Можна також застосовувати камери, які використовуються при випробуванні металів і пластмас. Тривалість охолодження (нагрівання) зразків у повітряному середовищі повинна бути 30–45 хв, а в середовищі рідкого холодоагенту – 10–15 хв.

Підготовлений для випробувань зразок встановлюють по мітках у затискачі машини таким чином, щоб поздовжня вісь зразка збігалася з віссю надання навантаження та віссю затискних губок.

Випробування проводять поступовим нарощуванням навантаження до руйнування зразка. Швидкість руху затискача машини повинна бути 10 мм/хв. Можна проводити випробування при швидкості руху навантажувального затискача до 20 мм/хв. Фіксують найбільше навантаження, яке досягнуто при випробуванні.

Обидві частини випробуваного зразка піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування по площині склеювання або по клею. Характер руйнування оцінюється у відсотках від номінальної площі склеювання з точністю до 5–10 %.

Міцність клейового з'єднання при зсуві τ обчислюють за формулою, МПа:

$$\tau = \frac{P}{F},$$

де P – руйнівне навантаження, Н; F – площа склеювання, мм².

Площу F обчислюють із точністю до 0,01 см² за формулою:

$$F = a \cdot b,$$

де a – довжина напуску, см; b – ширина напуску, см.

3.3.1.4 Міцність при відриві. Міцність при відриві визначають відповідно до ГОСТ 14760 за методом, який заснований на визначенні величини руйнівної сили при розтягуванні стандартного зразка клейового з'єднання в стик зусиллями, які спрямовані перпендикулярно до площини склеювання.

Міцність при відриві визначають на машині, що дозволяє проводити випробування на розтягування. Випробування зразків виконують у спеціальному пристрої, який встановлений у губках машини, що забезпечує центрування зразків таким чином, щоб лінія дії розтяжних зусиль збігалася з поздовжньою віссю зразка. Випробування при зниженій і підвищеній температурах здійснюють на машинах, в яких проводять випробування при нормальній температурі, додатково обладнаних знімними охолоджувальними або нагрівальними камерами для нагрівання, охолодження випробуваних зразків, або на машинах, спеціально призначених для цих цілей. Тривалість нагрівання або охолодження зразків у повітряному середовищі 45–60 хв, а в середовищі рідкого холодоагенту – 15–20 хв. Можна проводити охолодження зразків безпосередньо в середовищі рідкого холодоагенту (рідкий азот, суміш вуглекислоти зі спиртом та ін.), якщо холодоагент не спричиняє фізико-хімічної дії на випробуваний матеріал.

Періодичний контроль температури випробуваного зразка при підвищеній і зниженій температурах здійснюють термopарою з потенціометром класу точності не нижче 0,5, встановленню безпосередньо на зразку поблизу клейового шва.

Зразки, призначені для випробувань, склеюють із двох частин. Діаметр частин зразка $25 \pm 0,1$ мм, висота $13 \pm 0,25$ мм (рис. 3.13).

Товщину клейового шва визначають як різницю між висотою склеєного зразка та сумою висот заготівок, що склеюються. Заготівки зразків можна використовувати для випробувань багаторазово при обробки їхньої поверхні. Склеєні зразки витримують до випробування не менш 12 годин. Випробування зразків клейових з'єднань здійснюють при 20 °С та температурах, які кратні 20 або 15 °С. Вологість повітря в приміщенні не регламентується.

Підготовлений зразок установлюють у затискному пристрої розривної машини та поступово збільшують навантаження до руйнування зразка. При цьому фіксують найбільше навантаження, яке досягнуто при випробуванні.

Швидкість руху затискача машини – 10 мм/хв. Можна проводити випробування при швидкості руху навантажувального затискача до 20 мм/хв. Обидві частини випробуваного зразка піддають візуальному огляду для визначення характеру руйнування по площині склеювання та по клею. Характер руйнування оцінюється у відсотках від номінальної площі склеювання з точністю до 5–10 %.

Міцність клейового з'єднання при відриві $\sigma_{\text{відр}}$ (МПа) обчислюють за формулою:

$$\sigma_{\text{відр}} = \frac{P}{F},$$

де P – руйнівне навантаження, кН; F – площа склеювання, мм².

Площу склеювання F обчислюють за формулою, мм²:

$$F = \frac{\pi d^2}{4},$$

де d – найменший діаметр зразка, мм.

3.3.1.5 Міцність при сколюванні. Міцність при сколюванні визначають відповідно до ГОСТ 15613.1 за методом випробування, який заснований на визначенні руйнівного навантаження при випробуванні зразка та обчисленні міцності при цьому навантаженні. Він призначений для визначення міцності клейового з'єднання на гладку фугу при сколюванні уздовж волокон склеєної масивної деревини.

Форма та розміри зразків повинні відповідати зазначеним на рис. 3.14. Можна виготовляти зразки шириною, меншою ніж зазначені на рис. 3.10, якщо ширина клейового шару у виробі не дозволяє одержати зразок необхідної ширини. Зразок форми *a* є основним і застосовується для проведення

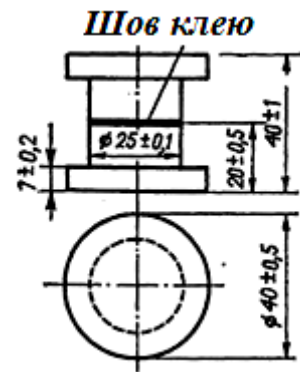


Рисунок. 3.13 – Склеювання зразків для визначення міцності при відриві

усіх видів випробувань клеїв і клейових з'єднань деревини. Зразок форми б використовується при випробуванні клейових з'єднань деревини.

Заготівку для зразків склеюють спеціально або вирізають з готових виробів у вигляді бруска. Довжину заготівки L встановлюють залежно від необхідної кількості зразків для випробувань.

До проведення випробування зразки витримують у приміщенні при температурі 20 ± 2 °C і відносній вологості повітря 65 ± 5 % не менше 3 діб після склеювання заготівок без нагрівання та не менше 1 доби після склеювання з нагріванням.

Вимірюють ширину й довжину площі сколювання зразка. Зразки встановлюють у пристрій для випробувань. Поверхні уступів зразка *a* та нижнього уступу зразка *б* повинні щільно прилягати до відповідних поверхонь пристрою. Пристрій з встановленим у ньому зразком поміщають на опорну платформу випробувальної машини (ГОСТ 7655) таким чином, щоб вісь пуансона пристрою збігалася з віссю навантажувального пристрою машини. Зразок навантажують безупинно при швидкості переміщення навантажувальної голівки машини $0,60 \pm 0,15$ мм/хв. Випробування продовжують до руйнування зразка. Руйнівне навантаження визначають з похибкою не більше 50 Н.

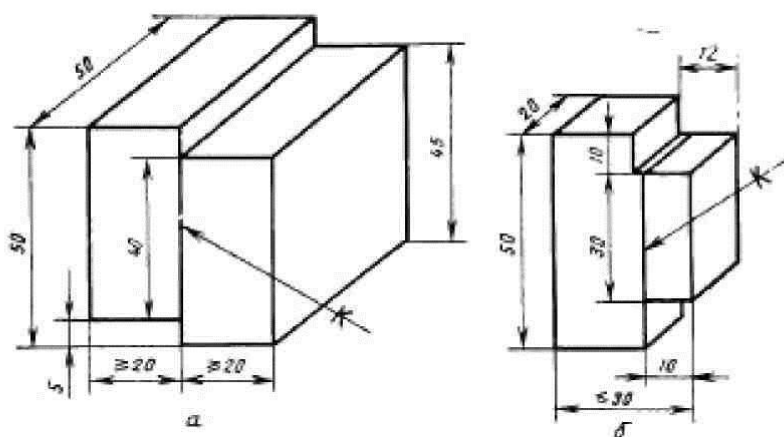


Рисунок 3.14 – Форма та розміри зразків для визначення міцності при сколюванні

Міцність клейового з'єднання при сколюванні уздовж волокон τ розраховують за формулою, МПа:

$$\tau = \frac{P}{b \cdot l},$$

де P – руйнівне навантаження Н; b – ширина площі сколювання зразка, мм; l – довжина площі сколювання зразка, мм.

3.3.1.6 Міцність при розколюванні. Міцність при розколюванні визначають відповідно до ГОСТ 15613.2 за методом випробувань, який заснований на визначенні максимального навантаження при руйнуванні зразка та обчисленні напружень при цьому навантаженні. Він поширюється на масивну склеєну деревину та встановлює метод визначення межі міцності клейового з'єднання на гладку фугу при двосторонньому розколюванні клинами.

Заготівку для зразків склеюють спеціально або випилюють з готової продукції у вигляді прямокутної призми з клейовим швом посередині ширини заготівки. Ширина заготівки повинна бути 40 мм, а товщина повинна дорівнювати товщині елементів, що склеюються, але не більше 20 мм. Довжина заготівки приймається залежно від необхідної кількості зразків. У випадку спеціального виготовлення зразків заготівку склеюють за технологією, яка відповідає даному виду склеєної продукції. Зразки повинні виготовлятися з деревини тієї породи, з якої виготовляється склеєна продукція.

Форма та розміри зразка в міліметрах повинні відповідати зазначеним на рис. 3.15. Довжина площі розколювання зразка l повинна бути 20 мм, ширина b не більше 20 мм.

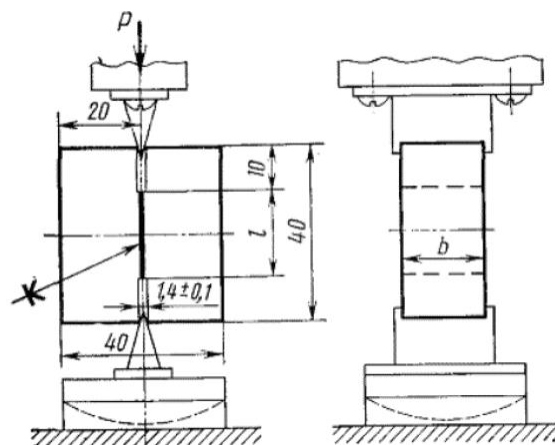


Рисунок 3.15 – Форма та розміри зразків для визначення міцності при розколюванні

Дно пропилів повинно бути закругленим. Ширину b і довжину l площі розколювання зразка вимірюють з похибкою не більше 0,1 мм після руйнування зразка.

Зразок встановлюють у пристрій для випробування машини (ГОСТ 7855), як показано на рис. 3.12, між двома клинами, гострі кути яких входять у пропили зразка. Верхній клин кріплять жорстко до верхньої траверси, а нижній встановлюють вільно на кульову опору. На клини наносять змащення (ГОСТ 1033). Навантажують зразок з постійною швидкістю, яка забезпечує досягнення максимального навантаження впродовж $1,0 \pm 0,5$ хв. Навантаження здійснюють до руйнування зразка.

Міцність клейового з'єднання при розколюванні $\sigma_{\text{роз}}$ обчислюють за формулою, МПа:

$$\sigma_{\text{роз}} = \frac{3,73 \cdot P_{\text{max}}}{b \cdot l},$$

де P_{max} – максимальне навантаження, Н; l – довжина площі розколювання зразка, мм; b – ширина площі розколювання зразка, мм.

3.3.1.7 Міцність при нерівномірному відриві. Міцність при нерівномірному відриві визначають відповідно до ГОСТ 15867 за методом, який заснований на визначенні руйнівного навантаження, що припадає на одиницю ширини зразка, з якого відбувається відрив покриття при нерівномірному розподілі напруг по площі склеювання.

Метод визначення міцності на нерівномірний відрив поширюється на плоскі деталі та вироби з деревини й деревних матеріалів, облицьованих різними матеріалами товщиною не більше 2 мм з жорсткістю $E\sigma^3 \geq 1 \cdot 10^{-1}$ Нм, і дозволяє визначити міцність клейового з'єднання на нерівномірний відрив облицьовальних матеріалів при проведенні типових випробувань.

Заготівки для зразків виготовляють спеціально або випилюють з виробів або деталей у вигляді прямокутних брусків довжиною, кратною довжині зразка з припусками на розпилювання. Форма та розміри зразка для випробування повинні відповідати зазначеним на рис. 3.16. Товщина основи h повинна дорівнювати товщині деталі або виробу з деревини й деревних матеріалів (але не менш 10 мм).

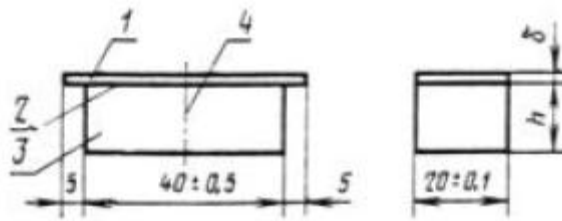


Рисунок 3.16 – Форма та розміри зразка для визначення міцності при нерівномірному відриві: 1 – лицевальний матеріал; 2 – клейовий шар; 3 – основа зразка; 4 – лінія для встановлення пуансона

Зразки для випробування, основою яких є столярна й фанерна плити, склеюють або вибирають так, щоб напрямок волокон лицевального матеріалу збігався з напрямком волокон верхнього листа шпони основи.

Зразок встановлюють на опори пристрою (рис. 3.17).

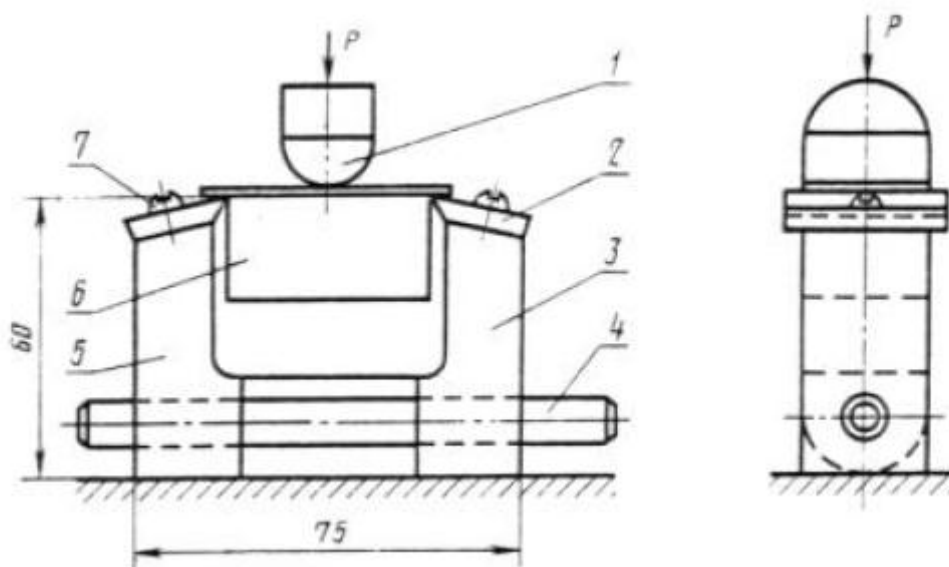


Рисунок 3.17 – Пристрій для випробування на міцність при нерівномірному відриві: 1 – пуансон; 2 – ніж; 3 – самоустановлювальна опора з циліндричною основою; 4 – стрижень; 5 – опора з плоскою основою; 6 – зразок; 7 – гвинт М5

Пуансон центрують по лінії дії навантаження, що збігається з лінією, відзначеною на зразку. Зразок навантажують з постійною швидкістю переміщення рухливого затискача машини $0,4\text{--}0,5 \cdot 10^{-3}$ м/с (24–30 мм/хв.). За шкалою машини визначають руйнівне навантаження P у початковий момент відриву лицевального матеріалу.

Міцність клейового з'єднання при випробуванні на нерівномірний відрив q обчислюють за формулою, кН/м:

$$q = \frac{P}{2b},$$

де P – руйнівне навантаження, кН; b – ширина зразка, м.

3.3.1.8 Повзучість (деформація повзучості). Деформацію повзучості (на зсув при розтягуванні) визначають на зразку, склеєному з двох смуг розмірами $1,6 \times 25$ і 4×102 мм із напуском 12,7 мм. По центру напуску на обох склеєних смугах прочерчують чітку риску. Зразок підвішують на нерухливий штафт через отвір, який просвердлений в одній зі смуг, а до протилежного кінця кріплять вантаж. Деформацію визначають, спостерігаючи за співпадінням рисок на зразку (візуально, за допомогою інструментального мікроскопа або іншого оптичного вимірювального пристрою). Для визначення повзучості при зсуві стискаючими навантаженнями зразок, що складається із двох пластин розміром $1,6 \times 19 \times 25,4$ мм, склеєних з напуском 12,7 мм, закріплюють у затискному пристрої, а потім через певні проміжки часу спостерігають за зсувом рисок на зразку.

3.3.1.9 Методи неруйнівного контролю якості клейових з'єднань. У процесі склеювання внаслідок недостатньо розробленої технології, порушення режимів і інших причин у клейових з'єднаннях з'являються дефекти, які знижують міцність і надійність клейових конструкцій. Для їхнього виявлення необхідні методи неруйнівного контролю (НРК). Нижче розглядаються в основному методи НРК, які дозволяють виявити дефекти типу непроклеїв, тобто порушення суцільності клейової плівки та відсутність її адгезії до матеріалів, що склеюються.

Вібраційний метод найпростіший і найбільш доступний для виявлення непроклеїв шляхом простукування легким молоточком зовнішньої клейової поверхні. По зміні звуку оператор на слух визначає місця непроклеїв. Для підвищення надійності та об'єктивності цього методу розроблено кілька типів приладів, у яких вільні коливання, що спричиняються періодичними ударами, уловлюються п'єзоелектричним датчиком і через фільтр і підсилювач у вигляді

електричних сигналів надходять на реєструючий прилад. До цього класу пристроїв належать прилади марок ЧИПК-2, ЧИПК-3 і ЧИПК-4. Метод дозволяє виявити непоклеї у виробках з елементами, досить пружними для порушення власних коливань. Перевірити якість з'єднань гуми, тканин, деяких деревинних і інших матеріалів цим методом неможливо.

Вакуумний метод використовують головним чином для перевірки непоклеїв у великогабаритних деталях і конструкціях, обклеєних тонкими оздоблювальними матеріалами. Він заснований на явищі різкого зменшення місцевої твердості елементів у зонах дефектів і відповідно збільшення їхнього прогину в зонах непоклеїв під дією розрідження в пошуковій голівці.

Імпедансний метод заснований на зміні механічного імпедансу в зонах дефектів (механічний імпеданс – повний механічний опір, тобто відношення зовнішньої сили до коливної швидкості часток, яку вона викликає в точці свого прикладення). Метод має високу чутливість, простий у контролюванні і об'єктивний за показаннями. Основним недоліком методу є порівняно невелика товщина контрольованих виробів – 6–8 мм. Визначення ведуть серійним приладом ИАД-1, ИАД-2 і ИАД-3.

Тіньовий метод заснований на тому, що дефекти погіршують умови поширення ультразвукових хвиль і при цьому утворюється звукова тінь. Ультразвуковий тіньовий метод застосовується для перевірки якості клейових і клеєзварних з'єднань будівельних конструкцій з металів, склопластиків, дерев'яних і інших матеріалів з невисоким поглинанням і розсіюванням пружних хвиль. Основним недоліком методу є необхідність двостороннього доступу до з'єднання, застосування контактного змащення. З'єднання можуть бути перевірені дефектоскопами УДМ-1, УДМ-1М, УДМ-3, ДУК-5У, ДУК-6У, ДУК-8М, ДУК-66 та ін.

Метод *багаторазових відображень (ехометод)* заснований на явищі відбиття ультразвуку та вимірюванні інтенсивності відбитого сигналу. При якісному склеюванні ультразвукові хвилі частково відбиваються від клейового шва, частково проходять у товщу матеріалу. У місцях непоклеїв відбувається повне відбиття хвиль. Метод є одним з найбільш універсальних, він дозволяє при однобічному доступі виявляти непоклеї в з'єднаннях металів, пластмас та ін. з деревинними матеріалами, пінопластами і т.п. До недоліків методу відноситься необхідність застосування контактного змащення та низька надійність контролю, пов'язана з можливістю пропуску

дефектів при погіршенні акустичного контакту. При цьому методу дослідження клейових з'єднань використовують дефектоскопи ДУК-5У, ДУК-66, ДУК-66П.

Ультразвуковий велосиметричний метод заснований на зміні швидкості поширення вільних антисиметричних пружних хвиль нульового порядку в з'єднаннях з появою непроклеїв. При незмінній частоті це супроводжується збільшенням швидкості поширення хвиль. Цим методом досить ефективно виявляються розшарування та зони порушення клейових з'єднань у багатошарових конструкціях, склопластиках і подібних матеріалах. Контроль велосиметричним методом може здійснюватися дефектоскопом УВФД-1 з приставкою-самописом ПСК-2У або без неї.

3.3.1.10 Методи оцінки адгезії. Адгезію клейових композицій визначають відповідно до ГОСТ 15140. Даний стандарт встановлює наступні методи визначення адгезії клеїв до металевих поверхонь: метод відшаровування, метод ґратчастих надрізів, метод ґратчастих надрізів зі зворотним ударом і метод паралельних надрізів.

Метод відшаровування. Сутність методу полягає у визначенні адгезії відшаровуванням гнучкої пластинки від армованого склотканиною покриття та вимірюванні необхідного для цього зусилля.

М'яку алюмінієву фольгу натягують на скляну фотографічну пластинку розміром 9×12 мм, вирівнюють і знежирюють ватним тампоном, який змочений в ацетоні.

Клейову композицію наносять тонким шаром на фольгу будь-яким методом і висушують. Після цього наносять другий шар, на який відразу накладають склотканину, знежирену ацетоном і висушену, щільно притискають її до фольги. Потім клей кистю наносять на склотканину, при цьому видаляють всі нерівності та міхури. Зразок висушують. В'язкість, кількість шарів, що наносять на склотканину, та режим висушування підбирається залежно від типу клейової композиції. Товщина клейового покриття зі склотканиною після висушування повинна бути не нижче 70 мкм.

Висушений зразок знімають зі скляної пластини та розрізають уздовж на 8–10 смужок розміром 10×60 мм кожна. Крайні смужки відкидають, а на інші вручну відшаровують фольгу від покриття зі склотканиною на дов-

жину, що трохи перевищує половину загальної довжини смужки (приблизно 35 мм), і відгинають фольгу на 180°.

Можна визначати адгезію покриття без армування склотканиною при великій товщині та низької еластичності покриттів. Перед визначенням адгезії зразки холодного висушування витримують при 20 ± 2 °С і відносній вологості повітря 65 ± 5 % впродовж 48 год, а зразки гарячого сушіння не менш 3 ч. Перед визначенням адгезії заміряють товщину покриття не менш ніж на трьох ділянках поверхні випробуваного зразка.

Смужку закріплюють на розривній машині так, щоб відігнутий край фольги був затиснутий у нерухливому затискачі, а покриття зі склотканиною в рухливому затискачі. Частина нерозшарованого зразка повинна бути притиснута до прямої планки пристрою для збереження постійного кута розшарування (рис. 3.18). Зразок розшаровують при швидкості руху рухливого затискача 0,0010–0,0012 м/с (65–70 мм/хв.) і куті розшарування 180 °.

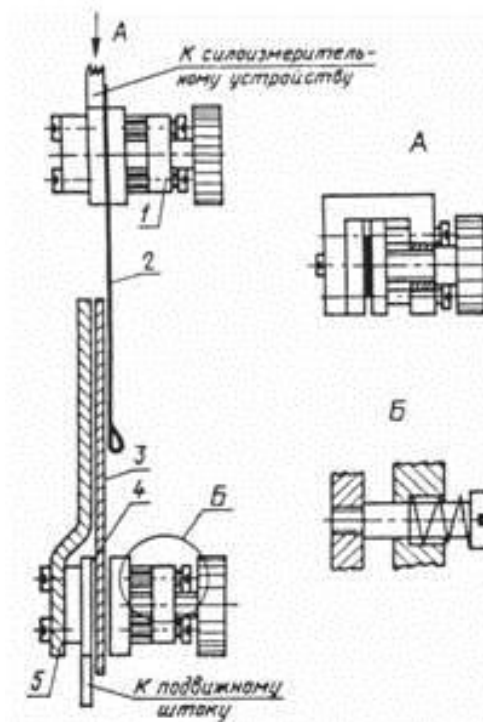


Рисунок 3.18 – Пристрій для збереження постійного кута розшарування:

1 – нерухливий затискач; 2 – фольга; 3 – плівка лаку (емалі), армованого склотканиною; 4 – рухливий затискач; 5 – напрямна планка

Адгезію, Н/м обчислюють як середнє арифметичне з восьми, десяти визначень, розбіжності між якими не повинні перевищувати 10 %.




Метод ґратчастих надрізів. Сутність методу полягає в нанесенні на затверджений клейовий шар ґратчастих надрізів і візуальній оцінці стану шару за чотирьохбальною системою.

Для проведення випробування готують два зразки. Пластини з листової сталі марки 08 кп розміром не менш 60×150 мм і товщиною $0,9 \pm 0,1$ мм для нанесення клейової композиції підготовляють за ГОСТ 8832. На підготовлені пластини наносять клейову композицію і після висушування визначають товщину шару.

Випробування проводять на двох зразках і не менш ніж на трьох ділянках поверхні кожного зразка. На кожній випробуваній ділянці поверхні зразка на відстані від краю не менше 10 мм роблять різальним інструментом по лінійці або шаблону не менш шести паралельних надрізів до металу довжиною не менш 20 мм на відстані 1, 2 або 3 мм один від одного залежно від товщини покриття і типу клею. Аналогічним чином роблять надрізи в перпендикулярному напрямку. У результаті на покритті утвориться ґрати з квадратів однакового розміру.

Адгезію оцінюють відповідно до табл. 3.3, використовуючи при необхідності лупу. Переклад чотирьохбальної шкали в шестибальну для оцінки адгезії методом ґратчастих надрізів наведений у табл. 3.4.

Таблиця 3.3 – Оцінка адгезії за методом ґратчастих надрізів

Бал	Опис поверхні покриття після нанесення надрізів у вигляді ґратків	Зовнішній вигляд покриття
1	Краї надрізів повністю гладкі, немає ознак відшаровування в жодному квадраті ґрати	
2	Незначне відшаровування покриття у вигляді дрібних лусочок у місцях перетину ліній ґратки. Порушення спостерігається не більш, ніж на 5 % поверхні ґрати	
3	Часткове або повне відшаровування покриття уздовж ліній надрізів ґратків або в місцях їхнього перетину. Порушення спостерігається не менш, ніж на 5 % і не більш ніж на 35 % поверхні ґратків	
4	Повне відшаровування покриття або часткове, яке перевищує 35 % поверхні ґратків	

Таблиця 3.4 – Переклад чотирибальної шкали в шестибальну шкалу ІСО 2409 для оцінки адгезії методом ґратчастих надрізів, у балах

Чотирибальна шкала	Шестибальна шкала
1	0
2	1
3	2,3
4	4,5

Метод ґратчастих надрізів зі зворотним ударом. Сутність методу полягає в нанесенні на затверджений клейовий шар ґратчастих надрізів і візуальній оцінці стану ґратків шару після удару на зворотній бік пластини в місці нанесення ґрати. Метод призначений для визначення адгезії вискоеластичних клеїв.

При визначенні адгезії за даним методом використовують прилад для визначення міцності плівки при ударі (ГОСТ 4765).

Ґратчасті надрізи на зразки випробуваних клеїв наносять аналогічно випробуванням за методом ґратчастих надрізів, після цього зразок поверхнею із клейовим шаром поміщають на ковадло приладу таким чином, щоб ділянка із ґратчастими надрізами була розташована під бойком.

Проводять ударну дію на зразок до встановлення висоти, при якій ударна дія не викликає відшарування ґратки. При нормованому показнику вантаж встановлюють на задану висоту.

Адгезію оцінюють за величиною міцності при зворотному ударі в сантиметрах, яку витримує покриття без відшаровування надрізаних квадратів, що відповідає балу 1 за табл. 3.2.




Метод паралельних надрізів. Сутність методу полягає в нанесенні на затверднений клейовий шар паралельних надрізів, які накладенні перпендикулярно до надрізів смужки липкої стрічки, її відриві та візуальній оцінці стану шару за трибальною системою.

Адгезію із застосуванням липкої стрічки визначають на двох паралельних зразках і не менш ніж на трьох ділянках кожного зразка. На кожній ділянці поверхні зразка на відстані від краю пластини не менш 10 мм роблять не менш п'яти паралельних надрізів довжиною не менше 20 мм до металу

на відстані 1, 2 або 3 мм один від одного за допомогою різального інструмента.

Перпендикулярно до надрізів накладають смужку липкої стрічки на поліетилентерефталатної основі розміром 10×100 мм і щільно її притискають, так, щоб залишити один кінець смужки неприклеєним. Швидким рухом стрічку відривають перпендикулярно від покриття. Адгезію за методом паралельних надрізів оцінюють за трибальною шкалою (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Оцінка адгезії за методом паралельних надрізів

Бал	Опис поверхні покриття після нанесення надрізів і зняття липкої стрічки	Зовнішній вигляд покриття
1 ₁	Краї надрізів гладкі	
2 ₁	Незначне відшарування плівки за шириною смуги уздовж надрізів (не більше 0,5 мм)	
3 ₁	Відшарування покриття смугами	

3.4 Експлуатаційні показники клейового шва

3.4.1 Показник заломлення

Показник заломлення клеїв визначають відповідно до ГОСТ 19927. Стандарт передбачає три методи визначення показника заломлення: рефрактометричний, імерсійно-мікроскопічний і імерсійно-рефрактометричний.

Рефрактометричний метод. Сутність методу полягає у визначенні показника заломлення за граничним кутом повного внутрішнього відбиття світла при контакті зразка випробуваного затвердненого клейового шару з призмою рефрактометра марок РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-23, ИРФ-25 та РЛ.

Зразки для випробування виготовляють у вигляді прямокутного паралелепіпеда, розміри якого залежно від марки рефрактометра зазначені в табл. 3.6.

Перед випробуванням до зразків затвердненого клейового шару необхідно підібрати контактну рідину. Рекомендовані контактні рідини для найбільш поширених розповсюджених полімерних клеїв наведені в табл. 3.7.

Контактна рідина повинна мати показник заломлення більший, ніж показник заломлення затвердненого клейового шару, але не більший показника заломлення вимірювальної призми. Контактна рідина має бути неагресивною відносно випробуваного клею, а також не повинна викликати набрякання або розчинення затвердненого шару клею.

Таблиця 3.6 – Розміри зразків для визначення показника заломлення рефрактометричним методом

Марка рефрактометра	Робоча поверхня зразка, що контактує із призмою рефрактометра		Бічна поверхня
	Довжина, мм	Ширина, мм	Товщина, мм
РЛУ ИРФ-22 РЛ	20	20	0,2–10
ИРФ-23 ИРФ-25	20	10	1–10

Таблиця 3.7 – Рекомендовані контактні рідини для визначення показника заломлення рефрактометричним методом

Найменування матеріалу клею	Контактна рідина
Фторовмісні полімери Феноло-формальдегідні смоли Поліетилен Поли-4 метил-пентен-1 Поліаміди Поліестери Полівінілові смоли (полівінілацетат, полівініловий спирт)	Монобромнафталін* або моно-хлорнафталін*
Похідні целюлози Сечовино-, меламіно-формальдегідні	Монобромнафталін або масло ганусове
Полівінілхлорид	Монобромнафталін, монохлорнафталін або анізол
Полістирол Полівінілхлорид	Рідина Тулі* (водний розчин подвійної ртутно-калієвої і йодисто-калієвої солі)
Поліізобутилен Поліметилметакрилат Акрилати	Насичений водний розчин хлористого цинку або рідина Тулі*

* Зазначені рідини токсичні

Показник заломлення визначають при $20 \pm 0,5$ °С.

На горизонтальну поверхню призми рефрактометра піпеткою або скляною паличкою, не торкаючись до призми, наносять краплю контактної рідини. Випробуваний зразок більшою гранню поміщають на призму рефрактометра та щільно притискають до неї. При цьому рідина розподіляється у всьому просторі між призмою та зразком, що забезпечує оптичний контакт. Бічна грань зразка повинна бути спрямована убік джерела світла. Грань зразка, на яку падає світло, необхідно встановити паралельно заломлюючому ребру призми, якнайближче до краю призми. Надлишок контактної рідини, що виступає за грань зразка та заважає проникненню променів світла в зразок, необхідно усунути фільтрувальним папером. Переміщенням зорової труби рефрактометра знаходять таке положення, при якому можна бачити два поля зору – світле й темне. Гранична лінія цих полів повинна бути чіткою і прямолінійною. Далі проводять перевірку на відсутність клина контактної рідини між призмою рефрактометра та випробуваним зразком. Клин утворюється при надлишку контактної рідини та вносить помилку у виміри показника заломлення. Наявність клина визначають по інтерференційних смугах. Для цього зорову трубу рефрактометра встановлюють на світлу частину поля зору та розглядають через лупу зображення верхньої поверхні призми. Число інтерференційних смуг повинне бути не більше двох. Притираючи зразок до призми, можна змінювати кількість смуг і домогтися повного їхнього зникнення. Потім сполучають візирний хрест окуляра із граничною лінією та знімають показання по вимірювальній шкалі рефрактометра. Вимір повторюють п'ять разів. За останній результат приймають середнє арифметичне з п'яти вимірів.

При визначенні показника заломлення на рефрактометрах марок ИРФ-23, ИРФ-25, в яких джерелом світла слугує натрієва лампа, показник заломлення випробуваного зразка одержують за таблицями, прикладеним до рефрактометра. Таблиці дозволяють здійснити перехід від вимірюваного граничного кута до показника заломлення. При визначенні показника заломлення на рефрактометрах марок РЛ, РЛУ, ИРФ-22 показник заломлення одержують безпосередньо за шкалою приладу.

Імерсійно-мікроскопічний метод. Метод застосовується для визначення показника заломлення дрібногранульованих або порошкоподібних клеїв.

Сутність методу полягає в появі смуг Бекке при спостереженні в мікроскоп частинок порошку, гранул або бісеру випробуваного клею, що перебувають в імерсійній рідині з відомим показником заломлення.

Розміри часток порошку, бісеру або гранул випробуваного клею повинні бути менші за поле зору об'єктива мікроскопа.

Перед випробуванням до кожного клею підбирають імерсійні рідини. Показники заломлення імерсійних рідин повинні бути близькі до показника заломлення випробуваного клею. Якщо приблизний показник заломлення випробуваного матеріалу невідомий, то рекомендується застосовувати імерсійну рідину з показником заломлення 1,56. Для хімічно чистих імерсійних рідин показники заломлення наведені в табл. 3.8.

Таблиця 3.8 – Рекомендовані імерсійні рідини

Імерсійна рідина	Показник заломлення
Бутилкарбонат	1,411
Трибутилцитрат	1,445
Бутилфталат	1,492
Монохлорнафталін*	1,633
Монобромнафталін*	1,658
Метиленйодид*	1,742
Водні розчини гліцерину (0–100 %)	1,33299–1,47399
Водні розчини сахарози (0–75 %)	1,33299–1,50330
Рідина Тулі*	1,419–1,733
Силіконові масла	1,370–1,560

* Зазначені рідини токсичні.

Імерсійні рідини використовують окремо або в сумішах. Суміші двох імерсійних рідин виготовляють для того, щоб одержати рідину з показником заломлення, близьким до показника заломлення випробуваного полімерного матеріалу. Різниця в показниках заломлення між імерсійною рідиною або їхніми сумішами та випробуваним матеріалом повинна бути 0,001 або 0,0001. Показники заломлення сумішей імерсійних рідин вимірюють за допомогою рефрактометра. Імерсійні рідини або їхні суміші мають бути неагресивними відносно випробуваного клею, а також не повинні викликати набрякання або розчинення затвердженого шару клею.

Показник заломлення визначають при $20 \pm 0,5$ °С.

На предметне скло наносять трохи (краплі) імерсійної рідини з відомим показником заломлення та небагато порошку бісеру або гранул випробуваного клею. Накривають препарат покривним склом і поміщають під мікроскоп. Розподіл частинок клею в імерсійній рідині повинен бути таким, щоб можна було одночасно спостерігати приблизно рівні площі частинок і навколишнього їхнього поля. У полі зору мікроскопа спостерігають вузькі світлі кола (смуги Беке), що облямовують частки клею. Переміщаючи фокус мікроскопа, спостерігають переміщення смуг Беке.

При віддаленні препарату від тубуса мікроскопа смуги зсуваються убік середовища з більшим показником заломлення, при наближенні препарату до тубуса мікроскопа смуги зсуваються убік середовища з меншим показником заломлення.

Якщо смуги відсутні, то показник заломлення імерсійної рідини та випробуваного клею збігаються. Частинки клею стають практично невидимими в рідині. Спостереження проводять з різними імерсійними рідинами для досягнення збігу показників заломлення клею та імерсійної рідини.

За показник заломлення клею приймають показник заломлення цієї імерсійної рідини.

Імерсійно-рефрактометричний метод. Метод застосовується для визначення показника заломлення дрібногранульованих або порошкоподібних клеїв.

Сутність методу полягає у виникненні в полі зору окуляра рефрактометра чіткої граничної лінії за умови збігу показника заломлення клею та імерсійної рідини.

Розміри частинок порошку, бісеру або гранул випробуваного клею повинні бути 0,01–1 мм. Перед випробуванням до клею необхідно підібрати дві імерсійні рідини. Рекомендовані імерсійні рідини наведені в табл. 3.7. Одна з імерсійних рідин повинна мати показник заломлення, вищий за показник заломлення випробуваного клею, інша – нижчий.

Імерсійні рідини і їхні суміші мають бути неагресивними відносно випробуваного клею, а також не повинні викликати набрякання, або розчинення затвердненого шару клею.

Показник заломлення визначають при $20 \pm 0,5$ °С.

У кювету рефрактометра заливають одну з двох імерсійних рідин. Переміщенням зорової труби рефрактометра знаходять таке положення, при якому видно два поля зору: світле й темне з різкою граничною лінією. Потім насипають стільки порошку, гранул або бісеру випробуваного клею, щоб поверхня призми була покрита тонким шаром. Якщо гранична лінія залишається без зміни, то показники заломлення клею та імерсійної рідини збігаються. За показник заломлення випробуваного клею приймають показник заломлення імерсійної рідини.

Якщо гранична лінія розпливається, то показники заломлення імерсійної рідини та клею не збігаються. Тоді скляною паличкою по краплях повільно, додають іншу імерсійну рідину і вміст кювети переміщують, домагаючись наближення показника заломлення суміші двох імерсійних рідин до показника заломлення випробуваного клею. При збігу показників заломлення гранична лінія стає більш чіткою та різкою. Момент збігу показників заломлення можна встановити точно, тому що незначне перевищення показника заломлення суміші імерсійних рідин над показником заломлення клею призводить до появи світлої вузької смужки, що відокремлює граничну лінію від темної частини поля.

У момент збігу показників заломлення суміші імерсійних рідин і випробуваного клею проводять вимірювання: сполучають візирний хрест окуляра з граничною лінією та знімають показання за вимірювальною шкалою рефрактометра.

3.4.2 Визначення теплостійкості та морозостійкості клейового з'єднання

Теплостійкість і морозостійкість клейових з'єднань визначають відповідно до ГОСТ 18446. Дані показники характеризуються відношенням міцності зразків, які випробувані після нагрівання або замороження, до міцності контрольних зразків, які випробувані при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Метод заснований на випробуванні зразків на сколювання уздовж волокон.

Залежно від ступеня стійкості до температурних впливів клейові з'єднання підрозділяються на групи:

- нормальної теплостійкості та морозостійкості;
- зниженої теплостійкості та морозостійкості.

Випилюють зразки, форма та розмір яких повинні відповідати ГОСТ 156613Л. Загальна кількість зразків для випробування складається з трьох серій, які мають не менше 8 зразків кожна.

Перша серія складається з контрольних зразків, які піддають випробуванню на сколювання не раніше трьох діб після склеювання. Друга та третя серії складаються зі зразків, що піддають випробуванням на теплостійкість або морозостійкість. Зразки однієї з цих серій випробують на сколювання при заданій температурі, а інших – після витримувannya їх впродовж двох тижнів при температурі 20 ± 2 °C та відносній вологості повітря 40–75 %.

Вологість контрольних зразків і зразків, випробовуваних на сколювання при температурі 20 ± 2 °C та відносній вологості повітря 40–75 % за ГОСТ 16588 повинна бути 10 ± 2 %.

Нагріванню або замороженню піддають зразки другої та третьої серії після витримувannya їх впродовж двох тижнів при температурі 20 ± 2 °C та відносній вологості повітря 40–75 %.

Випробування клейових з'єднань на теплостійкість проводять витримувannya зразків у термокамері впродовж двох тижнів при температурі 60 °C. Залежно від умов експлуатації конструкцій, виробів і деталей випробування клейових з'єднань на морозостійкість проводять витримувannya у морозильній камері впродовж 2 тижнів при температурі мінус 30 °C.

Після збігу строку випробувань зразків на теплостійкість і морозостійкість половину зразків (друга серія) випробують на сколювання до руйнування в режимі температурних впливів (плюс 60 або мінус 30 °C) безпосередньо в камері, якщо вона обладнана установкою для випробування, або на відповідній машині. При випробуванні зразків на машині час з моменту витягу зразка з камери до початку навантаження не повинен перевищувати 3–5 хв.

Половину зразків, що залишилася, (третя серія) витримують впродовж 2 тижнів при температурі 20 ± 2 °C та відносній вологості повітря 40–75 % до досягнення ними температури та вологості контрольних зразків, а потім випробують на сколювання.

Випробування зразків на сколювання уздовж волокон виконують відповідно до ГОСТ 15613.

Відносну міцність клейового з'єднання підраховують із точністю до 1 % за формулою:

$$A^I(A^{II}) = \frac{M_{\text{ср}}^m}{M_{\text{ср}}^x} \cdot 100,$$

де A^I – відносна міцність клейового з’єднання після температурних впливів (для зразків, випробовуваних при заданій температурі); A^{II} – відносна міцність клейового з’єднання після досягнення зразками температури та вологості контрольних зразків; $M_{\text{ср}}^m$ – середнє арифметичне результатів випробувань зразків, підданих температурним впливам; $M_{\text{ср}}^x$ – середнє арифметичне результатів випробувань контрольних зразків.

Групи теплостійкості та морозостійкості клейових з’єднань залежно від їхньої відносної міцності, %, визначають з табл. 3.9.

Таблиця 3.9 – Групи теплостійкості та морозостійкості клейових з’єднань залежно від їхньої відносної міцності

Показники	Групи	Відносна міцність клейових з’єднань, %	
		A^I	A^{II}
Теплостійкість	Нормальна	>75	>90
	Знижена	<75	<90
Морозостійкість	Нормальна	>100	>100
	Знижена	< 100	< 100

Показники відносної міцності клейових з’єднань при визначенні морозостійкості дійсні як для сухих, так і для зволжених зразків. Групу теплостійкості або морозостійкості клейових з’єднань встановлюють за більш низькими показниками їхньої відносної міцності.

3.4.3 Еластичність клейової плівки при вигині

Еластичність клейової плівки при вигині визначають відповідно до ГОСТ 6806 за методом, заснованим на визначенні мінімального діаметру

металевого циліндричного стрижня, згинання на якому металевої пластинки з клейовим шаром не викликає механічного руйнування або відшаровування одношарової або багатошарової клейової плівки.

Пристрій для визначення еластичності клейової плівки при вигині (рис. 3.19) являє собою панель, на якій розташовані 12 сталевих хромованих стрижнів, 9 з них закріплені нерухомо, а 3 стрижні (верхній ряд) знімаються для установки стрижнів іншого діаметра. Довжина робочої частини кожного стрижня 55 мм.

Стрижні з 1-го по 4-й плоскі, закруглені вгорі, діаметр закруглення дорівнює відповідно 1, 2, 3 і 4 мм. Пристрій кріплять до стола двома струбцинами. Стрижні з 5-го по 12-й мають циліндричні діаметри, рівні відповідно 5, 6, 8, 10, 12, 15, 16 і 20 мм. Допускається замість стрижнів діаметрами 15, 16 і 20 мм встановлювати стрижні великого діаметра: 25, 30, 32, 35, 40, 45 і 55 мм, якщо це передбачено в нормативно-технічній документації на клей.

Зразки для випробування являють собою пластинки прямокутної форми довжиною 100–150 мм і шириною 20–50 мм, виготовлені з чорної полірованої жерсті товщиною 0,25–0,32 мм або з алюмінієвих листів і стрічок за ГОСТ 21631, ДСТ 13726 товщиною 0,25–0,30 мм з нанесеною на них одношаровою або багатошаровою клейовою плівкою.

Перед нанесенням клею пластинки ретельно очищають від забруднень і знежирюють багаторазовим промиванням у розчиннику. Спосіб нанесення клею, товщина плівки, кількість шарів, умови та час висихання, а також витримка плівки перед випробуванням повинні вибиратися виходячи з типу клейової композиції. При нанесенні клею за допомогою пензля він повинен бути розподілений за напрямком довжини пластинки.

Зразки з покриттям холодного висушування витримують впродовж 48 год при 20 ± 2 °С та відносній вологості повітря 65 ± 5 %, а зразки з покриттям гарячого висушування – не менше 3-х год в аналогічних умовах.

Пластинку накладають на стрижень найбільшого діаметра (20 мм) клейовою плівкою назовні, щільно притискаючи її до стрижня, та плавно згинають впродовж 1–2 секунд на 180° навколо стрижня, потім покриття в місці вигину розглядають у лупу на наявність тріщин і відшаровування. Якщо ці дефекти відсутні, то виконують згинання пластинки щораз в іншому місці послідовно, від стрижня більшого діаметра до меншого доти, поки не будуть виявлені зазначені вище дефекти.

Проведення випробування на пристрої типу А. Прилад типу А (рис. 3.19) складається з двох металевих пластин, скріплених між собою металевою реверсивною віссю; набору жорстко пов'язаних з реверсивною віссю металевих циліндричних стрижнів наступних діаметрів: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 16 і 20 мм; упору, що обмежує кут вигину пластинки до 180°.

Для уникнення вигину та деформування в процесі випробувань стрижня діаметром 1 мм, замість нього застосовують пластинку з закругленою частиною діаметром 1 мм. Допускається застосування стрижнів діаметрами: 25, 32, 40, 45 і 55 мм.

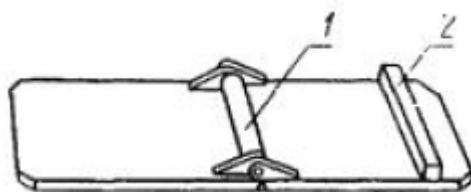


Рисунок 3.19 – Прилад типу А
1 – стрижень; 2 – упор

Пластинку поміщають у відкритий прилад зі стрижнем відповідного діаметра покриттям назовні. Потім прилад плавно, без ривків, закривають впродовж 1–2 с, у результаті чого пластинка вигинається навколо стрижня на 180°. Не виймаючи пластинку із приладу, оглядають поверхню клейової плівки за допомогою лупи й фіксують її стан.

Проведення випробування на пристрої типу В (рис. 3.20)

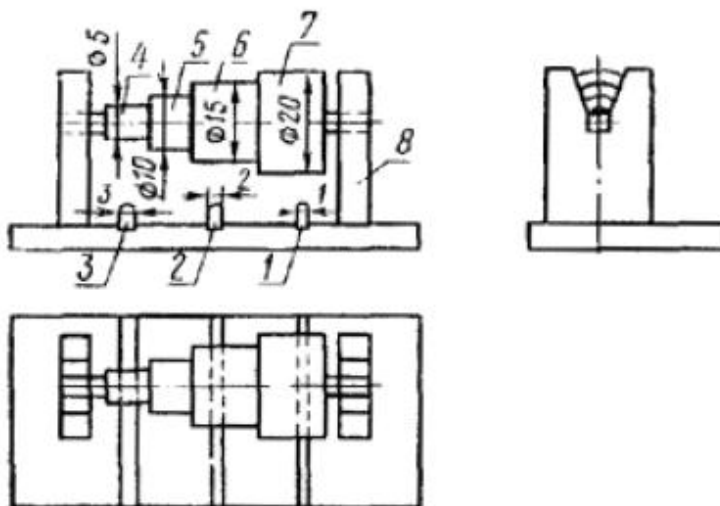


Рисунок 3.20 – Прилад типу В:
1–7 – стрижні; 8 – стійка

Пластинку накладають на стрижень найбільшого діаметра (20 мм) покриттям назовні та, щільно притискаючи її до стрижня, плавно згинають впродовж 1–2 с на 180° навколо стрижня, потім покриття в місці вигину розглядають у лупу на наявність тріщин і відшаровування. Якщо ці дефекти відсутні, то роблять згинання пластинки щораз в іншому місці послідовно від стрижня більшого діаметра до меншого доти, поки не будуть виявлені зазначені вище дефекти.

За результат випробування приймають мінімальний діаметр стрижня, мм, на якому при згинанні зразка випробувана клейова плівка залишилася неушкодженою. Оцінку еластичності клейової плівки при вигині на металевому стрижні роблять після випробування трьох пластинок на тому самому стрижні.

3.5 Показники надійності й довговічності

3.5.1 Корозійна агресивність

Корозійну агресивність визначають відповідно до ГОСТ РТ 9.902 .

МЕТОД I

Сутність методу полягає у визначенні концентрації іонів хлору, сульфат-іонів і рН водної витяжки з клейового полімерного матеріалу. Метод застосовують для визначення корозійної агресивності клейового полімерного матеріалу стосовно металів (крім титану і його сплавів, високолегованих корозійностійких сталей і благородних металів).

Полімерний матеріал вважають коррозионно-агресивним при масовій частці іонів хлору у водній витяжці більше 0,02 % і (або) масовій частці сульфат-іонів – більше 0,05 %, і (або) рН менше 6,0 або більше 8,5.

Якщо полімерний матеріал не є корозійно-агресивним по методу I, то визначення корозійної агресивності полімерного матеріалу проводять по методу II, III або IV.

МЕТОД II

Сутність методу полягає в порівнянні корозійних руйнувань металу, підданого в герметичному об'ємі впливу максимальної температури експлуатації в присутності подрібненого полімерного матеріалу, з корозійними

руйнуваннями металу, підданого такій же обробці без полімерного матеріалу.

Випробування проводять на плоских металевих зразках розмірами 50×100 мм, товщиною 1–3 мм, підготовлених відповідно до вимог ГОСТ 17332.

В одному з кутів кожного зразка свердлять отвір діаметром 3 мм і зважують зразок з погрішністю не більше $\pm 0,0002$ г.

Для випробувань застосовують чотири металевих зразки.

Час між підготовкою металевих зразків і покладенням їх у герметичні контейнери не повинен перевищувати 3 год.

Відбирають дві наважки по 40 г кожна; зважені з погрішністю $\pm 0,01$ г.

В одну фарфорову чашку поміщають наважку, в іншу – наважку і 1 см^3 дистильованої води, у третю – 1 см^3 дистильованої води.

Використовують 4 герметичних контейнери внутрішнім діаметром 130 мм і висотою 200 мм, з гачком і кришкою з нержавіючої сталі й фторопластовою прокладкою.

На дно першого контейнера поміщають фарфорову чашку з наважкою і дистильованою водою. Металевий зразок підвішують до гачка на ніхромовому дроті так, щоб він не торкався стінок контейнера і фарфорової чашки. Контейнер герметично закривають. На дно другого контейнера поміщають фарфорову чашку з дистильованою водою, підвішують металевий зразок (контрольний) і контейнер герметично закривають. На дно третього контейнера поміщають фарфорову чашку з наважкою клейового матеріалу, підвішують металевий зразок і контейнер герметично закривають. У четвертий контейнер підвішують металевий зразок (контрольний) і контейнер герметично закривають.

Усі чотири герметично закритих контейнери встановлюють у термостат при температурі, рівній максимальній робочій температурі клейового полімерного матеріалу у виробі. У випадку, якщо у виробі матеріал працює при температурі навколишнього повітря, то температура випробувань дорівнює $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Тривалість випробувань при максимальній робочій температурі повинна дорівнювати часу роботи клейового полімерного матеріалу у виробі при цій температурі, але не більше 30 діб. Випробування проводять безперервно. Час змушених перерв не повинен перевищувати 3-х діб і в загальну три-

валість випробувань не зараховується. По закінченні випробувань контейнери охолоджують до кімнатної температури, витягають із них металеві зразки й оглядають.

Оцінку корозійних руйнувань металевих зразків проводять за ГОСТ 9.908-85 або ГОСТ 9.076-77.

Призначений для роботи в замкнутому об'ємі клейовий полімерний матеріал вважають коррозійно-агресивним, якщо металеві пластинки, що випробувані в контейнерах 1–3, уражені корозією більше, ніж металеві пластинки, що випробувані в контейнері 4.

Визначення корозійної агресивності клейових полімерних матеріалів, призначених для роботи в незамкнутому об'ємі, незалежно від результатів випробувань по методу II, проводять методом III або IV.

МЕТОД III

Метод застосовують для випробувань клейових полімерних матеріалів, призначених для експлуатації в умовах конденсації вологи.

Сутність методу – в попереми́нному впливові на зразки конденсаційної вологи та її висушуванні.

Для випробувань застосовують плоскі зразки металу розмірами 50×100 мм або 100×150 мм товщиною 1–3 мм, підготовлених відповідно до вимог ГОСТ 9.908-85.

Час між підготовкою металевих зразків і сполученням їх з клейовим матеріалом у зборку не повинен перевищувати 3 год.

Зі зразків клейового полімерного матеріалу й металевих зразків готують зборку для випробувань відповідно до рис. 3.21, а також готують контрольну зборку, що складається тільки з металевих зразків.

Зразки полімерного матеріалу й металу, що входять у зборку, повинні мати однакові розміри.

Конструкція зборок повинна забезпечувати постійне зусилля притиснення полімерного матеріалу до металу, наприклад, за допомогою ключа з регульованим крутним моментом. Між металевими пластинками зборки й зразками випробовуваного металу прокладають бруски розміром 5×5 мм із конструкційного корозійно-неагресивного матеріалу.

Для випробувань зразків, що імітують контакт полімерного матеріалу з металом у виробі, здійснюваний зварюванням, склейкою, спільним затверд-

ненням, вулканізацією й т.п., контакти одержують за технологією, що відповідає їхньому одержанню у виробі, а товщина полімерного матеріалу повинна відповідати його товщині у виробі, але не більше 10 мм.

Використовуються термостати або кліматичні камери з корозійно-неагресивних матеріалів, що забезпечують підтримку температури від 5 до 60 °С (наприклад, камера термоциклірування марки КТЦ-0,025) з погрешністю ± 2 °С.

Зразки полімерного матеріалу і металу комплектують у зборки. Зусилля притиснення полімерного матеріалу до металу в зборці повинне відповідати зусиллю притиснення його у виробі. Зборки маркують незмивною фарбою або прикріплюють до них тонким ніхромовим дротом бирку з корозійно-неагресивного матеріалу.

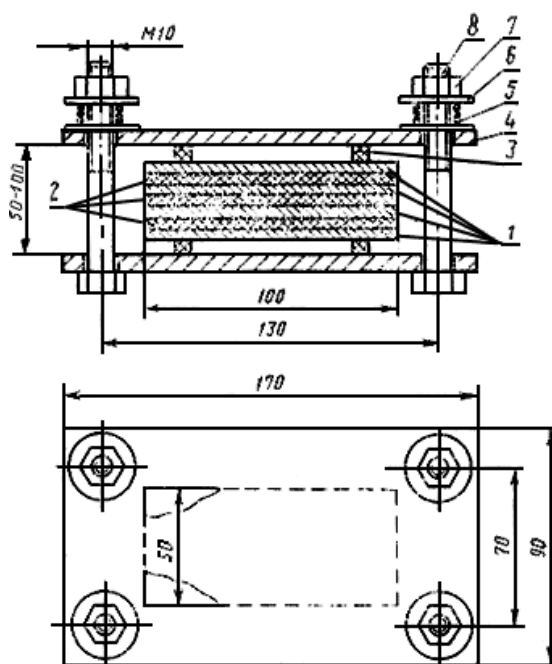


Рисунок 3.21 – Схема пристрою для скріплення зразків:

1 – зразки металу; 2 – зразки клейового полімерного матеріалу;

3 – брусок 5 × 5 мм із корозійно-неагресивного матеріалу

(наприклад, з титанового сплаву марки ОТ 4-1; 4 – металева пластина струбцини;

5 – пружина; 6 – шайба; 7 – гайка; 8 – болт

У термостатах установлюють:

- у першому – температуру (5 ± 2) °С;

- у другому – температуру $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ і відносну вологість повітря не нижче 60 %;
- у третьому – температуру $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Зборки встановлюють у термостати або кліматичні камери таким чином, щоб зразки мали вертикальне положення по короткому торцю.

Випробування проводять циклами. Цикл випробувань включає послідовну витримку зборок при температурі $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$ протягом 30 хв, при температурі $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ і відносній вологості повітря не нижче 60 % протягом 1 год, при температурі $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ протягом 1 год. Випробування проходять у кліматичній камері або послідовно в трьох термостатах. Кількість циклів 180. Якщо оцінку корозійних руйнувань проводять не відразу після випробувань, зборки зберігають в умовах, що виключають подальший розвиток корозії: температура $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$, відносна вологість повітря не більше 40 %.

Роз'єднують зборки клейового полімерного матеріалу з металом. Якщо контакт між клейовим полімерним матеріалом і металом одержують зварюванням, склейкою або спільною вулканізацією, шар полімерного матеріалу фрезерують або стругають із наступним розчиненням полімерного матеріалу або клейового підшару відповідно до рекомендацій ГОСТ 9.908-85.

Оцінку корозійних руйнувань металевих зразків проводять за ГОСТ 9.908-85 або ГОСТ 9.076-77.

Висновки про корозійну агресивність клейового полімерного матеріалу роблять на підставі порівняння корозійних руйнувань металевих зразків, що контактували й що не контактували з клейовим полімерним матеріалом у процесі випробувань.

Полімерний клейовий матеріал не вважають корозійно-агресивним стосовно даного металу у випадку, якщо на металевих зразках, випробуваних у контакті з клейовим полімерним матеріалом, корозії немає або є слабкий відбиток армуючого матеріалу або потьмянення поверхні.

Полімерний клейовий матеріал вважають корозійно-агресивним стосовно даного металу у випадку, якщо на кожному з металевих зразків, випробуваних у контакті з клейовим полімерним матеріалом, є більше значні корозійні руйнування в порівнянні з контрольним зразком метал-метал, що має найменше корозійне руйнування.

МЕТОД IV

Сутність методу полягає в поперемінному впливі на зразки підвищеної відносної вологості повітря і підвищеної температури.

Метод застосовують для випробувань клейових полімерних матеріалів, призначених для експлуатації в умовах високої відносної вологості повітря до $(95 \pm 3) \%$.

Зразки для випробувань готують аналогічно підготовці при методу III.

Випробовують по дві зборки кожного варіанта. Випробування проводять циклами в кліматичних камерах або термостатах. Цикл випробувань включає витримку зборок при температурі від 15 до 30 °C і відносній вологості повітря $(95 \pm 3) \%$ протягом 6,5 або 0,5 діб при передбаченій максимальній температурі експлуатації при 60 °C.

Дві зборки полімерного матеріалу з металом і дві контрольні зборки поміщають роздільно в кліматичні камери або ексикатори при температурі від 15 до 30 °C и відносній вологості $(95 \pm 3) \%$ і витримують протягом 6,5 діб.

Потім одну зборку клейового полімерного матеріалу з металом поміщають у термостат при передбачуваній максимальній температурі експлуатації полімерного матеріалу, іншу – у термостат при температурі 60 °C. Контрольні зборки поміщають у два інших термостати при тих же температурах.

Зборки витримують 0,5 діб. Проводять вісім циклів випробувань.

Висновки про корозійну агресивність клейового полімерного матеріалу роблять на підставі корозійних руйнувань металевих зразків, що контактували й не контактували з полімерним матеріалом, що випробовувалися в однакових умовах.

3.5.2 Утомлювана міцність (витривалість при зсуві)

Утомлювана міцність (витривалість при зсуві) визначається для клейових з'єднань металів при зсуві або відриві на зразках, зазначених у ГОСТ 14759 або ГОСТ 14760, та несиметричних знакопостійних циклах навантаження розтягання. Випробувальна машина повинна забезпечувати навантаження з частотою 1000–3000 циклів/хв і коефіцієнтом асиметрії циклу 0,1. Контрольні випробування зразків проводять при заданому напруженні до досягнення певного числа циклів навантаження (звичайно 10×10^6). Для

визначення міцності випробування проводять при різній кількості циклів навантаження аж до руйнування зразків.

3.5.3 Довготривала міцність при зсуві

Довготривала міцність при зсуві найчастіше визначається тільки для клейових з'єднань металів. Випробування проводять при довготривалому статичному навантаженні розтяжним зусиллям зразків з однобічним напуском (ГОСТ 14759). Звичайно для встановлення довготривалої міцності при зсуві застосовують машини важільного типу. Умовна межа довготривалої міцності визначається при послідовному випробуванні при різних постійних навантаженнях аж до руйнування зразка, при обчисленні середнього за площею склеювання напруження зсуву, що викликає руйнування за певний час (звичайно 500 год).

3.5.4 Водостійкість

Залежно від ступеня водостійкості клейові з'єднання підрозділяють на 4 групи:

- низької стійкості;
- середньої А стійкості;
- середньої Б стійкості;
- підвищеної стійкості.

Водостійкість визначають відповідно до ГОСТ 17005 за методом, який заснований на визначенні групи водостійкості за міцністю клейових з'єднань на сколювання уздовж волокон після витримки склеєних дерев'яних зразків у воді і їхнього кип'ятіння. Застосування методу варто передбачати в стандартах і технічних умовах, що встановлюють технічні вимоги на дерев'яні склеєні конструкції, при перевірці нових видів клеїв і розробці технологічних режимів склеювання.

Для випробування на водостійкість клейових з'єднань повинно бути виготовлено по 10 зразків, що витримуються у воді та піддаються кип'ятінню. Форма та розміри зразків повинні відповідати ГОСТ 15613.1.

Для визначення водостійкості клейових з'єднань зразки поміщають в емальовану посудину з нержавіючого металу або термостійкого скла з водопровідною водою та навантажують таким чином, щоб вони були покриті водою на 2–3 см. Зразки у воді з температурою 20 ± 2 °C витримують впро-

довж 48 год. Після закінчення цього часу зразки витягають із води, протирають чистою сухою тканиною або фільтрувальним папером і піддають обмірюванню та випробуванню.

Зразки в киплячій воді витримують впродовж 3 год. Після закінчення цього часу зразки охолоджують впродовж 30 хв у воді з температурою 20 ± 2 °С. Охолоджені зразки витягають із води, протирають і піддають обмірюванню та випробуванню.

Визначення міцності клейових з'єднань на сколювання уздовж волокон деревини виконують за ГОСТ 15613.1. Спочатку проводять випробування зразків після витримки їх у холодній воді на визначення міцності клейових з'єднань. Якщо середня міцність клейових з'єднань зразків після витримки у воді менше 3,2 МПа, то клейові з'єднання відносять до низької групи водостійкості та не піддають кип'ятінню. Якщо середня міцність клейових з'єднань зразків після витримки у воді дорівнює або більше 3,2 МПа, то для визначення групи водостійкості клейових з'єднань проводять кип'ятіння зразків з наступним випробуванням на міцність клейових з'єднань на сколювання уздовж волокон деревини.

Групу водостійкості клейових з'єднань встановлюють за середніми арифметичними показниками міцності випробуваних зразків згідно з табл. 3.10.

Таблиця 3.10 – Групи водостійкості клейових з'єднань

Група водостійкості клейових з'єднань	Середня міцність клейових з'єднань при сколюванні уздовж волокон деревини, МПа, після витримки зразків у воді температурою	
	20±2 °С	100 °С
Низька	До 3,2	–
Середня А	3,2 і більше	До 2,0
Середня Б	3,2 і більше	Від 2,0 до 3,2
Підвищена	3,2 і більше	3,2 і більше

При визначенні групи водостійкості клейових з'єднань необхідно враховувати характер руйнування зразків, тому що зниження їхньої міцності після витримки у воді може відбуватися через ослаблення деревини. Якщо

абсолютна міцність зразків після обробки у воді становить менш ніж 3,2 МПа при переважному руйнуванні по деревині, то це вказує не на середню або низьку міцність клейових з'єднань, а на низьку якість самої деревини. У цьому випадку випробування клейових з'єднань повторюють на зразках з деревини більш високої міцності.

3.5.5 Стійкість затверднених клеїв до різних агресивних середовищ

Стійкість затверднених клеїв до різних агресивних середовищ визначають відповідно до методів, які подані у ГОСТ 12020. Сутність методів полягає у визначенні зміни маси, лінійних розмірів, зовнішнього вигляду стандартних зразків затверднених клеїв у ненапруженому стані та розтріскування їх у напружено-деформованому стані після витримки впродовж певного періоду часу в реагентах: рідких хімічних речовинах, розчинах твердих хімічних речовин і технічних рідких середовищах (паливо, мастило та ін.).

3.5.6 Атмосферостійкість

Атмосферостійкість клейових з'єднань визначають відповідно до ГОСТ 19100 і ГОСТ 9.708.

Атмосферостійкість за ГОСТ 19100 являє собою відношення показника міцності зразків, які піддані атмосферним впливам, до міцності контрольних зразків. Метод випробування заснований на визначенні відносного показника міцності клейових з'єднань при випробуванні зразків на сколювання уздовж волокон.

Форма та розміри зразків повинні відповідати ГОСТ 15613.1. Час від моменту склеювання зразків до початку випробувань повинен бути не менший за 14 діб.

Випробування зразків на атмосферостійкість клейових з'єднань проводять у різних кліматичних зонах: сухій, нормальній, вологій. Для обліку впливів метеорологічних умов на випробовувані зразки в журнал спостережень щомісяця заносять такі дані, які одержують від державних метеорологічних станцій:

температура повітря, °С (середня/мінімальна та максимальна);
кількість годин з температурою повітря, °С:
нижче –30,

від –30 до –15,
від –15 до 0,
від 0 до +15,
від +15 до 30,
від +30 і вище;
кількість опадів, мм;
кількість днів з опадами (дощ, сніг);
кількість сонячних годин;
кількість годин з відносною вологістю повітря, %:
від 100 до 90,
від 90 до 70,
від 70 і нижче;
максимальна швидкість і переважний напрямок вітру.

Зразки для випробовування на атмосферостійкість клейових з'єднань поміщають у стенди, встановлені на випробувальних площадках. Випробувальні площадки вибирають на відкритому повітрі, поблизу метеорологічних станцій і вдалині від джерел забруднення повітря. Стенди встановлюють лицьовою стороною на південь із кутом нахилу до обрію, що відповідає географічній широті місця випробування з точністю до 5°. Стенд виготовляють з некородуючого матеріалу з отворами діаметром 15–20 мм (близько 100 отворів на 1 м²).

По висоті стенд повинен бути встановлений вище рівня землі на 0,5–0,8 м і середнього рівня сніжного покриву на 10–15 см. Під час випробувань стенди систематично очищають від снігу. Розташування стендів повинне забезпечувати вільне провітрювання простору між ними та виключати затемнення зразків. Випробовувані зразки встановлюють на полках стенда довгою стороною до його задньої стінки та закріплюють до неї тонким дротом з алюмінію або з іншого некородуючого матеріалу. Відстань між зразками не повинна бути меншою за 10 мм.

Строки початку і кінця випробування зразків на атмосферостійкість клейових з'єднань визначають програмою випробувань. Рекомендований час початку випробування зразків – весінній період.

Знімання зразків для визначення міцносних показників рекомендується робити:

а) після закінчення весінно-літнього і осінньо-зимового періодів року при виставлянні зразків на строк до 5 років;

б) після зміни кожної пори року при виставленні зразків на строк до 3 років;

в) через щороку після весінно-літнього періоду при виставленні зразків на строк до 5 років.

Впродовж першого року експлуатації знімання зразків повинно виконуватися через 1, 3, 6, 9, 12 місяців після початку випробувань.

Одночасно з початком випробувань зразків на атмосферні впливи визначають міцність контрольних зразків на сколювання уздовж волокон за ГОСТ 15613.1 для визначення вихідної міцності клейових з'єднань. Контрольні зразки, механічні випробування яких проводять разом зі зразками, що пройшли атмосферні впливи, поміщають в опалювальному приміщенні. До механічних випробувань зразки витримують в опалювальному приміщенні при температурі 20 ± 2 °C і відносній вологості 65 ± 5 %. Тривалість кондиціювання зразків становить не менш ніж 14 діб.

Відносну міцність клейових з'єднань підраховують із точністю до 1 % за формулою:

$$A = \frac{M_{\text{ср}}^a}{M_{\text{ср}}^x} \cdot 100,$$

де $M_{\text{ср}}^a$ – середнє арифметичне результатів випробувань зразків після атмосферних впливів; $M_{\text{ср}}^x$ – середнє арифметичне результатів випробувань контрольних зразків, які витримували в опалювальному приміщенні.

Як критерії атмосферостійкості приймаються такі показники:

– зміна механічної міцності зразків (межа міцності при сколюванні уздовж волокон, характер руйнування);

– зміна зовнішнього вигляду зразків (розтріскування, жолоблення, зміна кольору);

– зміна лінійних розмірів зразків у момент знімання зі стенда.

Атмосферостійкість за ГОСТ 9.708 визначають шляхом випробування зразків на старіння при впливі природних і штучних кліматичних факторів. Відповідно до ГОСТ 9.708 передбачено два методи визначення атмосферостійкості.

Сутність першого методу (*методу І*) полягає в тому, що зразки піддають впливу природних кліматичних факторів на кліматичних станціях впродовж заданої тривалості випробувань і визначають стійкість зразків клеїв до зазначеного впливу по зміні одного або декількох показників властивостей (фізико-механічного, електричного, оптичного, зовнішнього вигляду та ін.). Показники встановлюють згідно за стандартами або технічними умовами на клеї.

Форма та розміри зразків для випробування повинні відповідати вимогам стандарту на метод визначення показника. Кількість зразків для випробувань N при використанні руйнуючого методу визначення показника обчислюють за формулою:

$$N=N_0 + n \cdot K_i \cdot d + N_k,$$

де N_0 – кількість зразків для визначення значення показника до випробувань, яку встановлюють у відповідності зі стандартами на метод визначення показника; n – кількість зразків для визначення значення показника після одного періоду випробувань, за умови $5 \leq n \leq 25$; K_i – кількість періодів випробувань; d – кількість кліматичних районів, у яких проводять випробування; N_k – кількість контрольних зразків, де $N=n \cdot K_i$.

При використанні неруйнуючого методу визначення показника кількість зразків для випробувань обчислюють за формулою:

$$N=n \cdot d + N_k.$$

Випробування проводять на кліматичних станціях, які відповідають вимогам ГОСТ 9.906 і обладнані:

- стендами зі змінюваним кутом нахилу рами до обрію;
- касетами або іншими пристроями для закріплення зразків.

У технічно обґрунтованих випадках допускається розміщати зразки під кутом 10 або 90°. На стенд не повинна падати тінь у світлий час доби, а також не повинно бути впливу штучного джерела світла в темряві.

За даними метеорологічних спостережень визначають значення таких кліматичних факторів:

– середньодобову відносну вологість, %, і температуру кожного місяця випробувань, °C;

– середню максимальну і середню мінімальну відносну вологість, %, і температуру кожного місяця випробувань, °C;

– тривалість сонячного сяйва, год, кожного місяця випробувань і середнє значення тривалості сонячного сяйва за місяць, год;

– кількість атмосферних опадів для кожного місяця випробувань, мм.

Як додаткові данні визначають концентрацію SO_2 , NO_2 , CO , CO_2 , NH_3 у повітрі.

Значення показника до випробувань визначають відповідно до стандарту на метод визначення показника. Для визначення стійкості клейових з'єднань до впливу окремих кліматичних факторів зразки розміщують у залізній будці, під навісом або в неопалюваному сховищі. Випробування починають навесні, переважно в березні, якщо немає інших вказівок у програмі випробувань. Тривалість випробувань повинна бути не менше одного року та не більше 5 років, якщо немає інших вказівок у програмі випробувань. Контроль показника в процесі випробувань проводять через 1, 3, 6, 9, 12 місяців, надалі не рідше одного разу на рік, якщо немає інших вказівок у програмі випробувань. Контрольні зразки впродовж всієї тривалості випробувань зберігають у темному приміщенні при температурі 23 ± 2 °C і відносній вологості 50 ± 5 % за ГОСТ 12423. Зразки розміщують на стендах і впродовж заданої тривалості випробувань проводять контроль показника. Для контролю зовнішнього вигляду зразки оглядають із метою виявлення видимих незброєним оком змін (тріщин, здуттів, зміни кольору та ін.). Для контролю фізико-механічних, електричних, оптичних і інших показників зразки знімають зі стенда і, при необхідності, очищають від забруднень. При очищенні не повинна бути ушкоджена поверхня зразка. Хімічні мийні засоби або розчинники застосовувати не допускається.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне значення показника, який обчислений за результатами випробувань n зразків відповідно до стандарту на метод визначення показника.

Коефіцієнти збереження властивостей (K_t і K_t') у відсотках обчислюють за формулами:

$$K_t = \frac{P_t}{P_0} \cdot 100,$$

$$K_t' = \frac{P_t}{P_t'} \cdot 100,$$

де P_t – значення показника після випробувань до моменту часу t ; P_t' – значення показника контрольного зразка до моменту часу t ; P_0 – значення показника до випробувань.

Сутність другого методу (*методу II*) полягає в тому, що зразки піддають впливу штучно створених кліматичних факторів в апараті штучної погоди (АШП) впродовж заданої тривалості випробувань і визначають стійкість до зазначеного впливу по зміні одного або декількох показників властивостей (фізико-механічного, електричного, оптичного, зовнішнього вигляду та т.п.). Показники встановлюють згідно зі стандартом або технічними умовами на клеї.

Кількість зразків для випробувань N при використанні руйнуючого методу визначення показника обчислюють за формулою:

$$N = N_0 + n \cdot K_i \cdot g,$$

де N_0 – кількість зразків для визначення значення показника до випробувань, що встановлюють відповідно до стандарту на метод визначення показника; n – кількість зразків для визначення значення показника після одного періоду випробувань за умови $5 \leq n \leq 25$; K_i – кількість періодів випробувань; g – кількість режимів випробувань.

При використанні *неруйнуючого* методу визначення показника кількість зразків для випробувань N обчислюють за формулою:

$$N = n \cdot g.$$

Випробування проводять на апараті штучної погоди на ксенонових випромінювачах за ГОСТ 23750, який забезпечує:

1. Створення, регулювання і підтримку при випробуваннях заданих значень температури із гранично допустимою похибкою температури $\pm 2^\circ \text{C}$ та відносної вологості $\pm 5\%$;

2. Дощування відповідно до вимог.

3. Світловий потік з поверхневою густиною енергії інтегрального випромінювання 1000 Вт/м^2 . При цьому густина потоку енергії ультрафіолетового випромінювання в області довжин хвиль коротше 400 нм повинна бути не менше 68 Вт/м^2 . Контроль густини потоку енергії ультрафіолетового випромінювання в зазначеній області довжин хвиль проводять відповідно до вимог ГОСТ 16948.

4. Обертання барабана камери навколо джерела світлового випромінювання із частотою не більше 6 об/хв.

АШП повинен бути обладнаний касетами або іншими пристроями для закріплення зразків на барабані випробувальної камери, виготовленими з матеріалів, що не впливають на результат випробувань. Термометр із чорною панеллю встановлюють у держаку для зразка так, щоб його чорний бік був звернений до лампи.

Вихідне значення показника визначають відповідно до стандарту на метод визначення показника. Зразки закріплюють у касетах або інших пристроях і розміщують їх на барабані випробувальної камери АШП без підкладки.

Температуру чорної панелі та відносну вологість у камері залежно від типу випробуваного клейового з'єднання та мети випробувань обирають із наступного ряду: 45°C , 55°C , 65°C ; 35 %, 50 %, 65 %, 90 %. Значення температури та вологості встановлюють відповідно до стандарту або технічних умов на клей. При необхідності додаткового зволоження зразків проводять дощування, для дощування використовують дистильовану воду. Кількість діючих на зразки факторів і їх сполучення обирають відповідно до програми випробувань.

Відлік тривалості випробувань починають із моменту досягнення в камері АШП заданого режиму випробувань. Тривалість випробувань повинна бути не меншою за 500 год, якщо в програмі не встановлене інше значення. Випробування проводять безупинно. У технічно обґрунтованих випадках допускаються перерви в роботі устаткування тривалістю не більше 10 % від загальної тривалості випробувань.

Зразки в процесі випробувань періодично оглядають і контролюють показники через 24, 48, 96, 168 год і далі через інтервали, кратні 168 год.

За результат випробувань приймають середнє арифметичне значення показника, обчислене з результатів випробувань n зразків відповідно до

стандарту на метод визначення показника.

Коефіцієнт збереження властивостей K_t у відсотках обчислюють за формулою, %:

$$K_t = \frac{P_t}{P_0} \cdot 100,$$

де P_t – значення показника після випробування до моменту часу t ; P_0 – значення показника до випробування.

3.5.7 Грибостійкість

Грибостійкість визначають відповідно до ГОСТ 9.049, який встановлює три методи лабораторних випробувань (1, 2, 3) на стійкість до впливу цвілевих грибів – грибостійкості. Сутність методів полягає у витримуванні матеріалів, заражених спорами грибів, в оптимальних для розвитку умовах з наступною оцінкою грибостійкості за ступенем розвитку цвілевих грибів і (або) по зміні характерних показників властивостей матеріалів.

Методи встановлюють:

- 1) грибостійкість клеїв і їхніх компонентів при відсутності мінеральних і органічних забруднень;
- 2) грибостійкість клеїв і їхніх компонентів в умовах, що імітують мінеральні забруднення;
- 3) наявність фунгіцидних і фунгістатичних властивостей і грибостійкість клеїв і їхніх компонентів в умовах, що імітують мінеральні та органічні забруднення.

Вибір методу випробувань визначається передбачуваними умовами виготовлення та застосування клею:

- метод 1 – практично виключають будь-яке забруднення матеріалу;
- метод 2 – виключають забруднення матеріалу органічними речовинами;
- метод 3 – не виключають як органічне, так і мінеральне забруднення матеріалу.

Для одержання всебічної характеристики грибостійкості клею рекомендується проводити випробування за трьома методами.

Сутність *методу 1* полягає в тому, що матеріал заражають спорами цвілевих грибів у воді. Цвілеві гриби ростуть тільки на живильних речовинах, що втримуються в матеріалі.

При оцінці грибостійкості за *ступенем розвитку грибів* зразки клеїв випробовують у вигляді плівки або нанесеними на скляну пластинку. Готують дві групи зразків:

0 – контрольні зразки для проведення порівняльної оцінки (зберігають у лабораторії впродовж випробувань);

1 – зразки для проведення випробувань під впливом цвілевих грибів і вологи.

При оцінці грибостійкості клею за *зміню характерних показників* застосовують зразки, форма та розміри яких встановлені в стандартах на методи визначення цих показників.

Готують три групи зразків:

0 – контрольні зразки для проведення порівняльної оцінки (зберігають у лабораторії впродовж випробувань);

1 – зразки для проведення випробувань під впливом цвілевих грибів і вологи.

2 – зразки призначені для проведення випробувань під впливом вологи в стерильних умовах.

Додатково готують зразки для визначення вихідних властивостей клею. Кількість зразків кожної групи повинна бути не менша ніж п'ять.

При визначенні грибостійкості використовують наступні види грибів:

Aspergillus niger van Tieghem,
Aspergillus terreus Thom,
Aspergillus oryzae (Ahlburg) Cohn,
Chaetomium globosum Kunze,
Paecilomyces varioti Bainier,
Penicillium funiculosum Thom,
Penicillium chrysogenum Thom,
Penicillium cyclopium Westling,
Trichoderma viride Pers. ex Fr.

У технічно обґрунтованих випадках допускається застосовувати інші мікроорганізми.

Зразки клеїв очищають від зовнішніх забруднень, занурюючи на 1 хв в етиловий спирт, і висушують або протирають бязевим тампоном, змоченим етиловим спиртом. Поверхню клеїв, нестійких до спирту, очищають дистильованою водою, нагрітою до 50 ± 10 °C. При визначенні впливу старіння на

грибостійкість клеї піддають різним видам старіння відповідно до типу клею. При оцінці грибостійкості матеріалів за зміною характерних показників перед випробуваннями визначають вихідні властивості клею за стандартами на метод визначення цих показників.

Готовлять суспензію спор грибів у воді за ГОСТ 9.048. Зразки клею розміщують в ексикаторах або інших посудинах, на дно яких налита вода. Відстань між зразками повинна бути не менше за 10 мм. Допускається поміщати зразки сипучих клеїв у лунки на зрізі з вилуженого агару. Середовище розливають у чашки Петрі в кількості 20–30 см³.

Ексикатори, посудини зі зразками в ексикаторах і контрольні посудини переносять у бокс. Поверхню зразків клеїв заражають суспензією спор грибів рівномірним обприскуванням, не допускаючи злиття крапель. Поверхню зразків клеїв заражають нанесенням 7–10 крапель суспензії піпеткою з діаметром вихідного отвору $1,0 \pm 0,2$ мм. Заражені зразки витримують у боксі при температурі 25 ± 10 °С до висихання крапель, але не більше 60 хв. Потім матеріали, призначені для оцінки грибостійкості за зміною показників властивостей, перевертають зараженою стороною вниз, обприскують споровою суспензією з іншої сторони та висушують у тих же умовах. Потім посудини для зразків і ексикатори закривають.

Випробування проводять при температурі 29 ± 2 °С та відносній вологості повітря більш за 90 %. В ексикаторі та камері не допускається конденсація вологи та вплив прямого природного або штучного світла. Тривалість випробувань при оцінці грибостійкості клеїв за ступенем розвитку грибів становить 28 діб із проміжним оглядом через 14 діб. При оцінці грибостійкості за зміною характерних показників тривалість випробувань повинна бути не менша 84 діб із проміжними оглядами через 30 і 60 діб.

Після закінчення 5 діб оглядають контрольні посудини на життєздатність спор грибів. Якщо на живильному середовищі розвиток грибів не спостерігається, спори грибів, які використані для зараження, вважають нежиттєздатними. Випробування повторюють зі знов приготовленою суспензією з нової партії грибів. Надалі через кожні 7 діб кришку ексикатора відкривають на 3 хв для припливу повітря.

При проведенні проміжних оглядів і по закінченні випробувань зразки клеїв витягають із камери або ексикатора, оглядають неозброєним оком у розсіяному світлі при освітленості 2000–3000 лк і при збільшенні 56–60^x.

Оцінюють грибостійкість за інтенсивністю розвитку грибів на зразках клеїв за 6-бальною шкалою ГОСТ 9.048 і табл. 3.11. Призначені для оцінки зовнішнього вигляду та характерних показників зразки клеїв груп 1 і 2 після огляду по закінченні випробування протирають сухим або змоченим етиловим спиртом тампоном з марлі або бязі та піддають випробуванням на визначення показників властивостей разом зі зразками групи 0. Допускається визначати електричні, оптичні та інші властивості на зразках клеїв без попереднього видалення грибів.

Таблиця 3.11 – Оцінка грибостійкості матеріалу за ступенем розвитку цвілевих грибів

Метод	Ступінь розвитку цвілевих грибів		Оцінка матеріалу
	ГОСТ 9.049	ISO 846	
1	0	–	Матеріал не є живильним середовищем (нейтральний або фунгістатичний).
	1, 2		Матеріал містить живильні речовини, які забезпечують незначний розвиток грибів.
	3, 4, 5		Матеріал містить достатню кількість живильних речовин, які сприяють розвитку грибів.
2	0	0	Матеріал не є живильним середовищем для грибів і грибостійкий при наявності мінеральних забруднень.
	1, 2, 3	1	Матеріал містить живильні речовини або забруднений у такому ступені, що це сприяє лише незначному розвитку грибів.
	4, 5	2, 3	Матеріал не має опір до ураження цвілевими грибами та містить живильні речовини, які сприяють розвитку грибів при наявності мінеральних забруднень.
3	0	0	Сильний фунгістатичний ефект.
	0	0	Сильний вплив фунгіцидного ефекту через дифундування речовини в живильне середовище.
	(зразок + зона інгібування, мм)		
	1	1	Слабка фунгіцидність.
	2–5	2–5	Фунгіцидний ефект відсутній.

За результат випробувань приймають максимальний бал, що встановлений не менш ніж для трьох зразків клею. Якщо максимальний бал встановлений на меншій кількості зразків, випробування повторюють на нових зразках клею. Характерні показники визначають на зразках груп 0, 1, 2 і порівнюють із вихідними даними, оцінюючи вплив грибів на властивості клею. Клей вважають таким, що витримав випробування, якщо інтенсивність розвитку грибів на його поверхні або характерні показники властивостей відповідають вимогам, встановленим у НТД, або вимогам, що ставляться до виробів (матеріалів), в яких випробуваний клей використовують.

Сутність *методу (2)* полягає в тому, що клей заражають спорами цвілевих грибів у водяному розчині мінеральних солей. Цвілеві гриби ростуть за рахунок солей мінерального середовища та живильних речовин, що містяться в клеї. Відбір зразків, їхня кількість, види грибів, апаратура, матеріали та реактиви, підготовка до випробувань за методом II аналогічна методу 1.

Готують суспензію спор грибів у середовищі Чапека–Докса без сахарози за ГОСТ 9.048, використовуючи культури грибів. Подальший порядок проведення випробувань і їхня обробка так і ж при застосуванні методу 1.

Сутність *методу (3)* полягає в тому, що матеріал заражають спорами цвілевих грибів у розчині мінеральних солей з додаванням цукру (середовище Чапека–Докса). При визначенні фунгіцидних і фунгістатичних властивостей готують середовище Чапека–Докса з агаром за ГОСТ 9.048, розливають у чашки Петрі в кількості 20–30 см³ і дають застигнути, клей очищають від зовнішніх забруднень і розміщують по одному зразку в чашки Петрі. Оцінка грибостійкості клею за зміною характерних показників проводяться так, як при застосуванні методу 1. Грибостійкість клею його фунгіцидні або фунгістатичні властивості визначають за табл. 3.11.

Клей вважають таким, що витримав випробування, якщо на його поверхні виявлені гриби, інтенсивність розвитку яких оцінюється не більше 3-х балів і характерні показники не виходять за межі, встановлені для даного клею.

Грибостійкість матеріалу позначають індексом ЦГ (цвілеві гриби) із тризначним числовим значенням у правому нижньому куті, де послідовно фіксують бали, отримані при випробуваннях методами 1, 2, 3. Якщо випробування не проводять по одному з перерахованих методів, то в позначенні

замість бала ставлять знак Х, наприклад ЦГ_{1Х3}. Характеристику грибостійкості після попереднього старіння позначають знаком С, наприклад ЦГС₃₂₂.

3.6 Горючість

3.6.1 Класифікація речовин за горючістю

За горючістю речовини та матеріали підрозділяють на три групи:

- *негорючі (неспалимі)* – речовини та матеріали, які нездатні до горіння в повітрі. Негорючі речовини можуть бути пожежовибухонебезпечними (наприклад, окислювачі або речовини, які виділяють горючі продукти при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним);
- *важкогорючі (важкоспалимі)* – речовини та матеріали, здатні горіти в повітрі при впливі джерела запалювання, але не здатні самостійно горіти після його видалення;
- *горючі (спалимі)* – речовини та матеріали, здатні самозайматися, а також займатися при впливі джерела запалювання та самостійно горіти після його видалення. Горючі рідини з температурою спалаху не більше 61 °С у закритому тиглі якщо $t = 66$ °С у відкритому тиглі, зафлегматизованих сумішей, які не мають спалаху у закритому тиглі, відносять до легкозаймистих. Особливо небезпечними називають легкозаймисті рідини з температурою спалаху не більше 28 °С.

Сутність експериментального методу визначення горючості полягає в створенні температурних умов, що сприяють горінню, і оцінці поведінки досліджуваних речовин і матеріалів у цих умовах.

3.6.2 Визначення групи негорючих клейових матеріалів

Схема приладу для визначення групи *негорючих* матеріалів відповідно до ГОСТ 12.1. 044 наведена на рис. 3.22.

Він включає піч трубчастого типу із внутрішнім діаметром 75 ± 1 мм, висотою 150 ± 1 мм, товщиною стінки 10 ± 1 мм, яка виготовлена з вогнетривкого матеріалу густиною 2800 ± 300 кг·м⁻³. Труба печі обмотується в один шар електричною спіраллю з ніхромовим дротом перетином 1 мм² з опором 19 ± 1 Ом. Загальна товщина стінки з урахуванням вогнетривкого цементу, що кріпить електричну спіраль, не повинна перевищувати 15 мм. Трубу печі варто закріпити в центрі захисного кожуха. Простір між трубою

та кожухом заповнюють негорючим теплоізоляційним матеріалом середньою щільністю $140 \pm 20 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

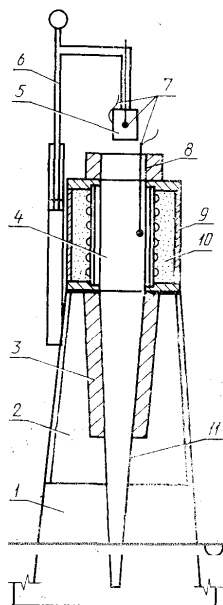


Рисунок. 3.22 – Схема приладу для визначення групи негорючих матеріалів:
1 – підставка; 2 – витяжка; 3 – теплоізоляційний шар захисного екрана та стабілізатора; 4 – піч; 5 – держак зразка; 6 – пристрій для опускання зразка; 7 – термoeлектричні перетворювачі; 8 – захисний екран; 9 – захисний кожух; 10 – теплоізоляційний матеріал; 11 – стабілізатор повітряного потоку

Захисний екран внутрішнім діаметром $75 \pm 1 \text{ мм}$ і висотою 50 мм із відполірованою внутрішньою поверхнею, виготовлений з листової сталі товщиною 1 мм. Зовні екран теплоізолюють шаром мінерального волокна з теплопровідністю $(0,04 \pm 0,01) \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при середній температурі 20°C . Товщина теплоізолюючого шару має бути не меншою за 25 мм.

Стабілізатор повітряного потоку конічної форми щільно та повітро-непроникно приєднаний до основи печі. Довжина стабілізатора 500 мм, внутрішній верхній діаметр $75 \pm 1 \text{ мм}$ і нижній діаметр $10,0 \pm 0,5 \text{ мм}$. Стабілізатор виготовляють з листової сталі товщиною 1 мм із відполірованою внутрішньою поверхнею. Верхню частину стабілізатора довжиною не менш 250 мм теплоізолюють із зовнішньої сторони шаром мінерального волокна з теплопровідністю $0,04 \pm 0,01 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при середній температурі 20°C .

Зібрані разом піч, захисний екран і стабілізатор встановлюють на підставку, яка має основу та витяжку, що слугує для зменшення тяги в основі

конуса стабілізатора. Висота витяжки – 550 мм. Відстань між нижнім кінцем стабілізатора та основою підставки повинна становити не менш ніж 250 мм.

Держак зразка, виготовлений з жаростійкого сталевго дроту діаметром 1,5 мм, повинен мати циліндричну форму. Основою держака є сітка з тонкого сталевго жаростійкого дроту. Висота держака 50 ± 2 мм, діаметр 47 мм. Держак зразка масою 15 ± 2 г підвішений на трубці з нержавіючої сталі із зовнішнім діаметром 6 мм і внутрішнім діаметром – 4 мм.

Пристрій для опускання зразка, що складається з металевго стрижня, який ковзає по вертикальній напрямній, дозволяє легко опускати зразок усередину печі без торкання її стінки таким чином, щоб зразок точно та надійно розташовувався в геометричному центрі печі.

Термоелектричні перетворювачі з оболонкою з нержавіючої сталі з зовнішнім діаметром 1,5 мм, максимальним діаметром ізольованого робочого

Трьохканальний самописний прилад має реєструвати вихідні сигнали термоелектричних перетворювачів з похибкою градування не більше $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ і забезпечувати безперервне записування даних з інтервалом не більше 0,5 с.

Для забезпечення спостереження за зразком у печі та безпечної роботи оператора встановлюють над піччю оглядове дзеркало з горизонтальним кутом відхилення 30° .

Розміщення приладу для випробувань повинно передбачати відсутність впливу тяги повітря ззовні, прямого сонячного світла або штучного освітлення, які утрудняють проведення випробування і спостереження за полум'ям усередині печі.

Перед проведенням випробувань стабілізують роботу печі, попередньо вийнявши з неї держак зразка із пристроєм для його опускання. Регулюючи значення напруги, нагрівають поступово піч впродовж 2 год до температури $750 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура в печі не повинна змінюватися більш ніж на $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 10 хв.

Для випробувань готують 5 зразків досліджуваного матеріалу діаметром 45 ± 2 мм, висотою 50 ± 3 мм. Якщо товщина досліджуваного матеріалу становить менш 50 мм, то зразок набирають із декількох шарів, щоб забезпечити необхідну висоту. Шари в зразку розташовують тільки горизонтально та щільно з'єднують між собою сталевим дротом діаметром не більшим

за 0,5 мм. Шари в зразку мають розташовуватися так, щоб робочий спай термоелектричного перетворювача, встановленого в середині зразка, перебував усередині шару матеріалу, а не на границі шарів. Зразки повинні характеризувати середні властивості досліджуваного матеріалу.

У верхній частині зразка роблять осьовий отвір діаметром 2 мм для розміщення термоелектричного перетворювача. Перед випробуванням зразки витримують у сушильній шафі при температурі 60 ± 6 °C впродовж 20–24 год із наступним охолодженням їх до температури навколишнього середовища. Після кондиціонування визначають масу кожного зразка з похибкою, не більшою за $\pm 0,1$ г.

Підготовлений до випробування зразок поміщають у держак та кріплять до нього термоелектричні перетворювачі. Після цього держак зі зразком без будь-яких поштовхів опускають у піч за час що не перевищує 5 с. Включають секундомір відразу ж після введення випробуваного зразка в піч. Впродовж усього випробування показання термоелектричних перетворювачів, що вимірюють температуру печі та зразка, повинні реєструватися самописним приладом. Тривалість випробування, як правило, становить 30 хв. За цей час досягається кінцева температурна рівновага, яка реєструється термоелектричними перетворювачами в печі, усередині зразка та на його поверхні, розходження між показаннями яких не повинно перевищувати 2 °C впродовж останніх 10 хв. У випадку, якщо температурна рівновага не досягнута за 30 хв, те необхідно продовжити випробування до моменту досягнення кінцевої температурної рівноваги, перевіряючи показання термоелектричних перетворювачів з інтервалом 5 хв. При досягненні температурної рівноваги випробування припиняють по закінченні останнього 5 хвилинного інтервалу; фіксують тривалість випробування.

Зразок витягають із печі і після його охолодження до температури навколишнього середовища зважують (з урахуванням відходів, які відділилися від зразка й упали вниз у процесі випробування або після його закінчення).

Випробуванню підлягають усі 5 підготовлених зразків. У протоколі відбивають всі спостереження, що стосуються поведінки кожного зразка в процесі випробувань, відзначають усі випадки спалахування для кожного зразка і фіксують їхню тривалість. Спалахування вважають стійким при наявності полум'я в печі, що виникло при горінні зразка та триває 10 с і більше.

Обчислюють різницю (Δt) між максимальною та кінцевою температурами за показниками термоелектричних перетворювачів у печі, на поверхні та усередині кожного зразка. За отриманим значенням Δt кожного зразка обчислюють середнє арифметичне ($\Delta t_{\text{ср}}$) зміни температури в печі, на поверхні та усередині зразка за результатами випробувань 5 зразків.

На основі даних з визначення втрати маси кожного зразка (у відсотковому відношенні до первісної маси зразка) обчислюють середньоарифметичне значення втрати маси 5 зразків. На основі даних з визначення тривалості горіння кожного зразка обчислюють середньоарифметичну тривалість горіння за результатами випробування 5 зразків.

Матеріал відносять до групи *негорючих*, якщо дотримані наступні умови:

- середньоарифметичне значення зміни температури в печі, на поверхні та усередині зразка не перевищує 50 °С;
- середньоарифметичне значення втрати маси для 5 зразків не перевищує 50 % від їхнього середнього значення первісної маси після кондиціонування;
- середньоарифметичне значення тривалості стійкого горіння 5 зразків не перевищує 10 с. Результати випробувань 5 зразків, у яких тривалість стійкого горіння становить менш 10 с, приймають рівними нулю.

3.6.3 Визначення групи важкогорючих і горючих твердих речовин і матеріалів

Метод відповідає ГОСТ 12.1. 044 і призначений для експериментального визначення групи *важкогорючих і горючих* твердих речовин і матеріалів, які містять у своєму складі більше 3 % мас. органічних речовин. Випробування проводять на приладі ОТМ (рис. 3.23), що складається з такого:

- керамічної реакційної камери прямокутної форми висотою 295 ± 2 мм і стороною 88 ± 2 мм, що має в перерізі квадрат, яка встановлено на металеву підставку;
- газового пальника внутрішнім діаметром $7,0 \pm 0,1$ мм;
- механізму введення зразка із держакон, що фіксує положення зразка в центрі реакційної камери;

- зонта з рукояткою, який встановлений совісно на верхню крайку реакційної камери;
- оглядового дзеркала для спостереження за зразком у реакційній камері.

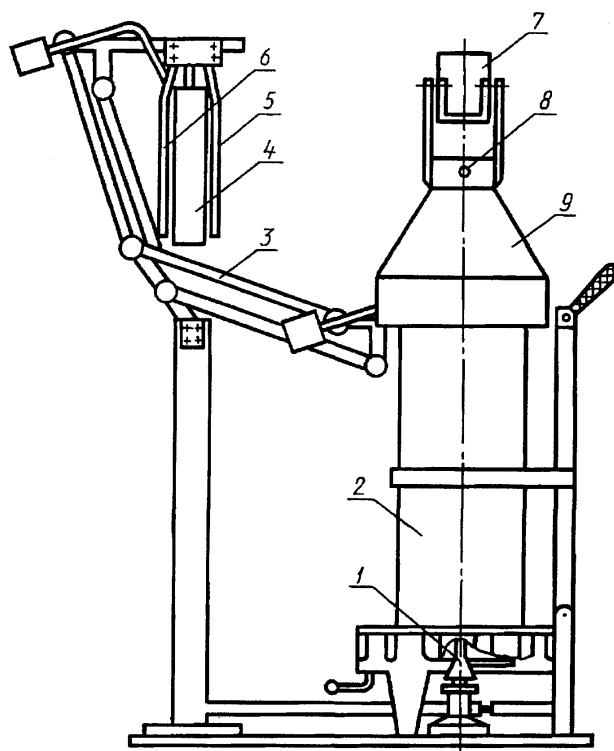


Рисунок 3.23 – Схема приладу ОТМ для визначення групи важкогорючих і горючих твердих речовин і матеріалів: 1 – палик; 2 – реакційна камера; 3 – механізм введення зразка; 4 – зразок; 5, 6 – держак зразка; 7 – дзеркало; 8 – термоелектричний перетворювач; 9 – зонт

Для виміру температури газоподібних продуктів горіння використовують термоелектричний перетворювач з діаметром електродів 0,5 мм, робочий спай якого розташовується у центрі зонти на відстані 15 мм від його верхнього краю.

Для випробування готують 3 зразки матеріалу довжиною 60 ± 1 мм, висотою 150 ± 3 мм і фактичною товщиною, не більшою за 30 мм. Для сипучих речовин готують 3 кошики прямокутної форми довжиною 60 ± 1 мм, шириною 10 ± 1 мм, висотою 150 ± 3 мм, у які поміщають 90 ± 1 см³ речовини. Кошики повинні бути виконані з сітки з розмірами ґраток не більше 1,0 мм, матеріал сітки – дріт з жаростійкої сталі діаметром 0,55 мм. Матері-

али, здатні при нагріванні плавитися, поміщають у мішечки прямокутної форми довжиною 65 ± 1 мм, шириною 10 ± 1 мм та висотою 160 ± 1 мм. Мішечки роблять зі склотканини товщиною 0,10–0,15 мм, шви зшивають негорючими нитками або кріплять металевими скріпками.

Підготовлені зразки витримують у вентиляваній сушильній шафі при температурі 60 ± 5 °С не менше 20 год, потім прохолоджують до температури навколишнього середовища, не виймаючи їх із шафи. Після кондиціювання зразки зважують. Сипучі речовини зважують разом з кошиками, а які плавляться – з мішечками. Внутрішню поверхню реакційної камери перед випробуванням покривають двома шарами алюмінієвої фольги товщиною не більше 0,2 мм, які у міру прогорання або забруднення продуктами горіння заміняють на нову.

Зразок досліджуваного матеріалу закріплюють у держаку та за допомогою шаблона перевіряють положення зразка щодо його вертикальної осі. Включають прилад для реєстрації температури, запалюють газовий пальник і регулюють витрату газу так, щоб контрольована впродовж 3 хв температура газоподібних продуктів горіння становила 200 ± 5 °С. Держак зі зразком вводять у камеру на час, не більший за 5 с і випробовують впродовж 300 ± 2 с або до досягнення максимальної температури газоподібних продуктів горіння матеріалу, при цьому реєструють час її досягнення. Якщо при випробуванні максимальна температура не перевищує 260 °С, то тривалість випробування становить 300 ± 2 с. Після цього пальник виключають. Зразок витримують у камері до повного охолодження (кімнатної температури). Остиглий зразок витягають з камери та зважують.

Якщо при випробуванні максимальна температура перевищила 260 °С, то тривалість випробування визначається часом досягнення максимальної температури. Пальник виключають, зразок витягають з камери і після охолодження зважують. Проводять два аналогічних випробування з новими зразками. Після кожного випробування необхідно очистити від сажі робочий спай термоелектричного перетворювача.

Максимальне збільшення температури (Δt_{\max}) обчислюють за формулою:

$$\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_0,$$

де t_{\max} – максимальна температура газоподібних продуктів горіння досліджуваного матеріалу, °C; t_0 – початкова температура випробування, яка становить 200 °C.

Втрату маси зразка (Δm) у відсотках обчислюють за формулою:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{к}}}{m_{\text{н}}} \cdot 100,$$

Де $m_{\text{н}}$ – маса зразка до випробування, г; $m_{\text{к}}$ – маса зразка після випробування, г.

За значенням максимального збільшення температури Δt_{\max} і втраті маси Δm матеріали класифікують:

- важкогорючі – $\Delta t_{\max} < 60$ °C і $\Delta m < 60$ %;
- горючі – $\Delta t_{\max} \geq 60$ °C або $\Delta m \geq 60$ %.

Горючі матеріали підрозділяють залежно від тривалості (τ) досягнення t_{\max} на такі:

- важкоспалахувальні – $\tau > 4$ хв;
- середнього спалахування – $0,5 \leq \tau \leq 4$ хв;
- легкоспалахувальні – $< 0,5$ хв.

При класифікації матеріалів, які просочені негорючими речовинами або з нанесеними на них вогнезахисними покриттями, використовують тільки показник Δt_{\max} .

Якщо за результатами випробувань трьох зразків в одному з них буде перевищено кожне з класифікаційних значень у встановлюваній групі горючості, то проводять додаткові випробування на трьох зразках. Якщо в додаткових випробуваннях буде перевищено одне з класифікаційних значень, то матеріал відносять до найближчої (більш небезпечної) за горючістю групи.

3.6.4 Визначення температури спалаху

Температура *спалаху* – найменша температура конденсованої речовини, при якій в умовах спеціальних випробувань над її поверхнею утворюються пари, які здатні спалахувати в повітрі від джерела запалювання та при цьому не виникає стійкого горіння. *Спалах* – швидке згоряння газопа-

роповітряної суміші над поверхнею горючої речовини, яке супроводжується короткочасним видимим світінням.

Допускається використовувати експериментальні та розрахункові значення температури спалаху. Експериментально температуру спалаху визначають відповідно до ГОСТ 12.1.044. Сутність експериментального методу визначення температури спалаху клейового матеріалу полягає в нагріванні певної маси речовини з заданою швидкістю, періодичному запалюванні парів, які виділяються, і встановленні факту наявності або відсутності спалаху при визначеній температурі.

Метод експериментального визначення температури спалаху рідких матеріалів у закритому тиглі. Метод реалізується в діапазоні температур від мінус 15 до плюс 360 °С та не застосовується для випробування рідин, які полімеризуються при нагріванні, гідролізуються та швидко окислюються.

Прилад для визначення температури спалаху в закритому тиглі повинен містити наступні елементи (рис. 3.24):

1. Тигель висотою $55,9 \pm 0,1$ мм та внутрішнім діаметром 50,8 мм, який виконаний з корозійностійкого металу та має показчик рівня заповнення на глибині 21,8 мм від верхнього краю тигля. Тигель має бути обладнаний добре пригнаною кришкою з мішалкою, яка відкривається заслінкою та забезпечена запалювальним пальником. Джерелом полум'я в пальнику може бути будь-який горючий газ.

2. Повітряна баня для нагрівання тигля з досліджуваною рідиною.

Зразок рідини, що має температуру спалаху нижче 50 °С, охолоджують до температури, не менш ніж на 17 °С нижчою передбачуваної температури спалаху. Зразки густих рідин перед випробуванням нагрівають до достатньої плинності.

Досліджувану рідину наливають у чистий сухий тигель до мітки, не допускаючи змочування стінок тигля вище зазначеної мітки. Тигель закривають кришкою та встановлюють у нагрівальну баню, вставляють термометр і запалюють пальник, регулюючи полум'я так, щоб воно мало форму кулі діаметром $4,0 \pm 0,5$ мм.

Вмикають пристрій мішалки до забезпечення частот обертання від 1, 5 до 2, 0 с⁻¹. Вмикають обігрів приладу і нагрівають досліджувану рідину зі швидкістю 5–6 °С/хв. При використанні рідинної бані нагрівання ведуть з

такою швидкістю, щоб різниця між температурами рідини в бані та досліджуваному зразку в закритому тиглі не перевищувала 2°C .

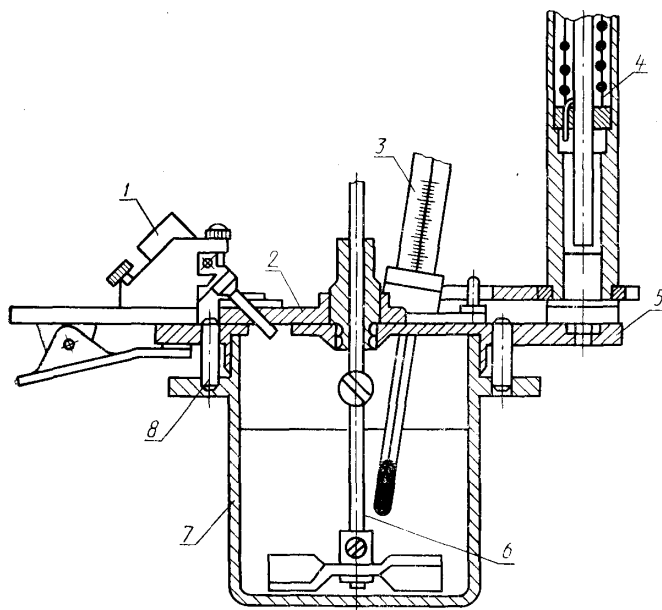


Рисунок 3.24 – Схема приладу для визначення температури спалаху в закритому тиглі: 1 – запалюючий пальник; 2 – заслінка; 3 – термометр; 4 – пружинний механізм; 5 – кришка; 6 – мішалка; 7 – тигель; 8 – штифт-фіксатор кришки

Випробування на спалах починають проводити при досягненні температури зразка на 17°C нижче передбачуваної температури спалаху та повторюють через кожний 1°C підвищення температури для рідин з температурою спалаху до 104°C та через кожні 2°C – для рідин з температурою спалаху, більшою за 104°C . У момент випробування на спалах перемішування припиняють. Поворотом пружинного механізму відкривають заслінку на кришці та опускають полум'я пальника усередину тигля на термін, не більший за $0,5\text{ с}$, залишають пальник у нижньому положенні і швидко повертають у вихідне положення. Стежать за полум'ям при відкриванні й закриванні заслінки.

За температуру спалаху приймають показання термометра в момент появи першого полум'я над поверхнею рідини. Спалах парів досліджуваної рідини над поверхнею кришки тигля не враховують. Випробування на спалах (у випадку її відсутності) припиняють при досягненні температури кипіння досліджуваної рідини. Якщо полум'я пальника згасло в момент відкривання кришки, результат цього визначення не враховують.

За температуру спалаху досліджуваної рідини приймають середнє арифметичне значення температур спалаху, отриманих з поправкою на атмосферний тиск. Поправку Δt на атмосферний тиск у $^{\circ}\text{C}$ обчислюють за формулою:

$$\Delta t = 0,27(101,3 - p_a),$$

де p_a – атмосферний тиск, кПа.

Метод експериментального визначення температури спалаху рідких матеріалів у відкритому тиглі. Випробування проводять на приладі для визначення температури спалаху у відкритому тиглі.

За температуру спалаху у відкритому тиглі приймають температуру, яку показує термометр при появі полум'я над частиною або над всією поверхнею рідкого клею. Спалах не слід плутати із блакитнуватим ореолом, що іноді оточує іспитове полум'я.

У випадку відсутності температури спалаху нагрівання та випробування зразка припиняють при досягненні температури кипіння. При випробуванні сумішей, які містять легкокип'ячі негорючі або важкогорючі компоненти, нагрівання ведуть до википання названих компонентів.

За температуру спалаху досліджуваної рідини приймають середнє арифметичне значення температур спалаху, отриманих на 3 зразках з направленням на атмосферний тиск, який розраховується за формулою, що застосовується при розрахунку температури спалаху в закритому тиглі.

3.6.5 Визначення температури спалахування

Температура *спалахування* – найменша температура речовини, при якій в умовах спеціальних випробувань речовина виділяє горючі пари і гази з такою швидкістю, що при впливі на них джерела запалювання спостерігається *спалахнення*. Спалахнення – полум'яне горіння речовини, яке ініційоване джерелом запалювання та триває після його видалення.

Експериментально температуру запалення визначають відповідно до ГОСТ 12.1.044. Сутність методу полягає в нагріванні певної маси речовини з заданою швидкістю, періодичному запалюванні парів, які виділяються, і встановленні факту наявності або відсутності спалахування при контрольній температурі.

Метод експериментального визначення температури спалахування рідких клейових складів реалізують у діапазоні температур від мінус 15 до плюс 360 °С и не застосовують для випробування речовин, які здатні до полімеризації і гідролізу при нагріванні та швидкоокислювальних клейів.

Температуру спалахування визначають на приладах, які застосовують для визначення температури спалаху у відкритому тиглі.

Метод визначення температури спалахування може існувати як самостійний метод або здійснюватися одночасно з температурою спалаху на тому ж зразку. Після одержання спалаху зразок продовжують нагрівати в тому ж режимі, що й при визначенні температури спалаху. Випробування на спалахнення проводять через кожні 2 °С підвищення температури.

За температуру спалахування приймають температуру випробування, при якій пари, що утворюються над поверхнею рідини, запалюються від полум'я газового пальника та продовжують горіти не менш ніж 5 с після його видалення з урахуванням виправлення на атмосферний тиск, що обчислюється за формулою (3).

Температуру спалахування твердих клейових речовин визначають на приладі ОТП, схема якого наведена на рис. 3.25.

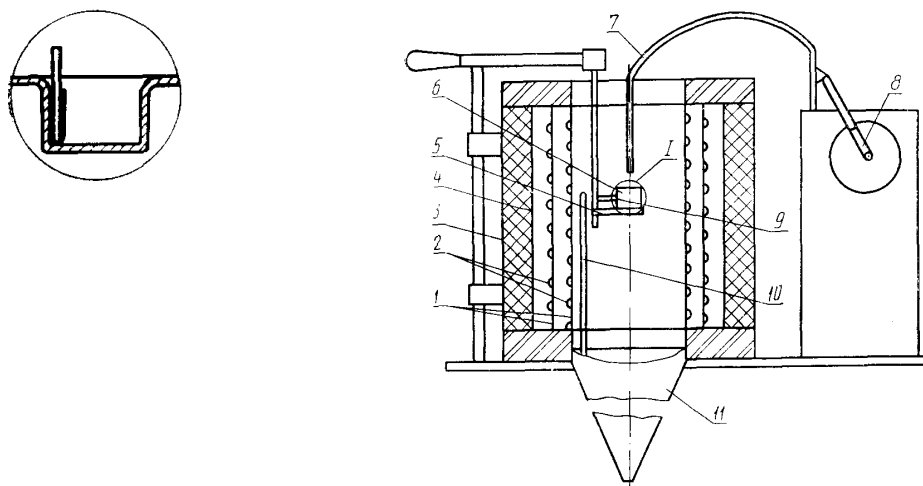


Рисунок 3.25 – Схема приладу ОТП для визначення температури спалахнення твердих клейів: 1 – скляні циліндри; 2 – спіральні електронагрівачі; 3 – теплоізоляційний матеріал; 4 – сталевий екран; 5 – держак зразка; 6 – контейнер; 7 – газовий пальник; 8 – електропривод пальника; 9, 10 – термоелектричні перетворювачі; 11 – ламінатор

Прилад ОТП являє собою вертикальну електропіч із двома коаксиально розташованими циліндрами, виконаними з кварцового скла. Один із циліндрів внутрішнім діаметром 80 ± 3 мм, висотою 240 мм є реакційною камерою; другий циліндр такої ж висоти має внутрішній діаметр 101 ± 3 мм. На циліндри навиті спіральні електронагрівачі загальною потужністю не менш ніж 2 кВт, що дозволяє створювати температуру робочої зони $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ за час, не більший за 40 хв.

Для розміщення зразка досліджуваного клейового складу застосовують контейнер діаметром 45 ± 1 мм, висотою $18,0 \pm 0,4$ мм, виконаний зі сталеві сітки або сталевих листа товщиною не більше 0,5 мм. Контейнер встановлюють у кільце держака діаметром $49,0 \pm 0,6$ мм. Держак являє собою металеву трубку з жаростійкої сталі з привареним у нижній частині кільцем для розміщення контейнера.

Ламінатор, виконаний з листової жаростійкої сталі у формі конуса з верхнім діаметром не більше 78 мм, нижнім діаметром не більше 11 мм і довжиною 500 ± 5 мм, слугує для подачі природного потоку повітря в реакційну камеру.

Для випробувань готують 10–15 зразків досліджуваної речовини масою по $3,0 \pm 0,1$ г. Зразки коміркових матеріалів повинні мати циліндричну форму діаметром 45 ± 1 мм. Плівкові та листові матеріали набирають у стопку діаметром 45 ± 1 мм, накладаючи шари один на одного до досягнення зазначеної маси. Залежно від об'єму зразка визначають за допомогою шаблонів і фіксують положення контейнера всередині камери та відстань між газовим пальником і поверхнею зразка.

Нагрівають реакційну камеру до температури початку розкладання досліджуваної речовини або до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Регулюючи подачу газу та повітря в пальник, формують полум'я газового пальника у вигляді клина довжиною 10 ± 2 мм. Витягають з камери держак з контейнером. У контейнер поміщають зразок на термін, не більший за 15 с і вводять його в реакційну камеру. Електропривод газового пальника включають у заданий режим роботи. Періодичність підведення газового пальника до зразка на відстань 10 ± 1 мм від його поверхні повинна становити 10 ± 2 с. Спостерігають за зразком у робочій камері за допомогою дзеркала. Якщо при температурі випробування зразок спалахне, то випробування припиняють, пальник зупиняють у положенні «поза піччю», контейнер зі зразком витягають з камери. Відзнача-

ють у протоколі температуру спалахування та наступне випробування проводять з новим зразком при меншій температурі (наприклад, на 50 °С менше). Якщо впродовж 20 хв зразок не спалахне або раніше цього часу повністю припиниться димовидилення, то випробування припиняють.

За температуру випробування приймають показання термоелектричного перетворювача, що вимірює температуру зразка.

Методом послідовних наближень, використовуючи нові зразки та змінюючи температуру випробування, визначають мінімальну температуру зразка, при якій за час витримки в печі не більший за 20 хв зразок спалахне та буде горіти більше 5 с після видалення пальника, а при температурі на 10 °С менше спалахування відсутнє.

За температуру спалахування досліджуваної речовини приймають середньоарифметичне двох температур, які відрізняються не більше ніж на 10 °С, при одній з яких спостерігається спалахування 3-х зразків, а при іншій – три відмови. Отримане значення температури округляють із точністю до 5 °С.

3.6.6 Визначення температури самоспалахування

Температура *самоспалахування* – найменша температура навколишнього середовища, при якій в умовах спеціальних випробувань спостерігається самоспалахування речовини. Самоспалахування – різке збільшення швидкості екзотермічних об'ємних реакцій, які супроводжується полум'яним горінням і/або вибухом.

Температуру самоспалахування визначають відповідно до ГОСТ 12.1.044. Сутність методу полягає у введенні певної маси речовини в нагрітий об'єм і оцінці результатів випробування. Змінюючи температуру випробування, знаходять її мінімальне значення, при якому відбувається самоспалахнення речовини.

Визначення *температури самоспалахування клейових рідин* виконують на установці для визначення температури самоспалахнення (рис. 3.26), що повинна містити в такі наступні елементи:

1. Реакційна посудина у вигляді колби Erlenmeyer місткістю 200 см³ з кварцового скла. Якщо температура самоспалахування досліджуваної речовини перевищує температуру розм'якшення скла колби, допускається застосовувати аналогічні колби з металу.

2. Повітряний термостат, що забезпечує рівномірне нагрівання колби до заданої температури.

3. Шприци та піпетки для дозування досліджуваних речовин.

4. Датчик виявлення полум'я, за допомогою якого ведуть спостереження за реакцією в колбі (можна також використати дзеркало, що встановлюють на висоті 250 ± 10 мм над колбою).

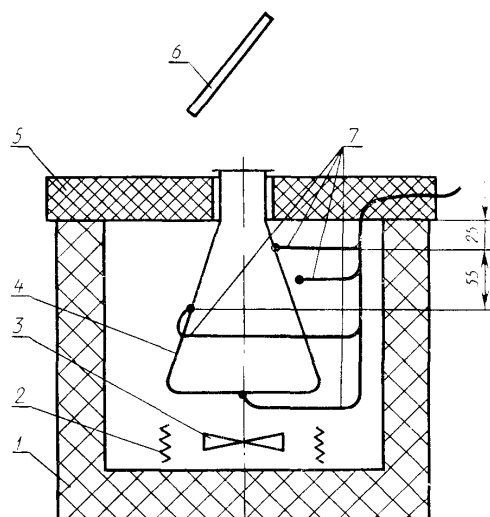


Рисунок 3.26 – Схема установки для визначення температури самоспалахування:

- 1 – корпус термостата; 2 – електрична спіраль нагрівача;
3 – крильчатка вентилятора; 4 – реакційна посудина; 5 – кришка термостата;
6 – дзеркало; 7 – термоелектричні перетворювачі

Пробу досліджуваної речовини в об'ємі $0,07 \text{ см}^3$ вводять у центр колби на термін, не більший за 2 с. Після введення проби дозуючий пристрій швидко відводять.

При випробуванні речовин з температурою кипіння, близькою до кімнатної температури, або рівної їй, необхідно вжити відповідних заходів, щоб не відбулася зміна агрегатного стану речовини перед введенням її у колбу (наприклад, остудити). У момент закінчення введення проби в колбу включають секундомір і спостерігають за вмістом колби до появи полум'я або вибуху. У цей момент секундомір зупиняють і реєструють період індукції самоспалахування. Якщо полум'я або вибух не спостерігається, секундомір зупиняють через 5 хв і випробування припиняють. Після кожного випробування колбу продувають сухим повітрям – вона повинна прийняти

необхідну температуру випробування. У випадку забруднення колби твердими продуктами згоряння її очищають або замінюють чистою.

Випробування повторюють при різних температурах і з різними об'ємами проб до досягнення мінімальної температури самоспалахування, що визначають за графіком залежності температури самоспалахування від маси проби (рис. 3.27).

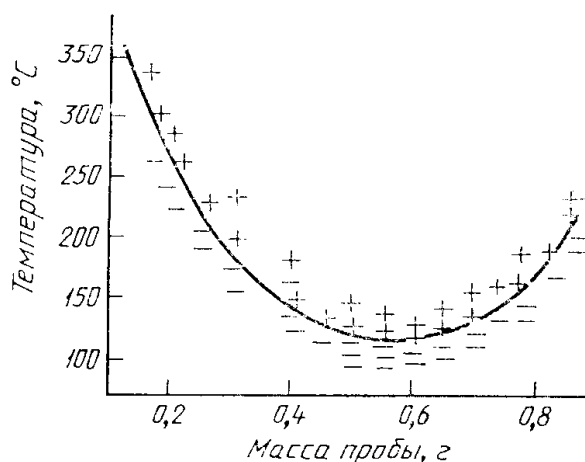


Рисунок 3.27 – Графік залежності температури самоспалахування від маси проби

Основну серію випробувань проводять з найбільш легкосамозаймистою кількістю речовини через інтервал температури 2 °C доти, поки не буде визначена найменша температура, при якій спостерігається самоспалахування зразка, а при температурі на 2 °C нижче при п'ятикратному повторенні випробування самоспалахування не відбувається.

За температуру самоспалахування досліджуваної речовини приймають найменшу температуру випробувань, при якій спостерігалось самоспалахування зразка.

Визначення температури самоспалахування твердих клейових речовин проводять у діапазоні температур від 25 до 600 °C з використанням тієї ж установки, що й при визначенні температури самоспалахування рідких речовин.

Нагрівають робочу камеру до температури, що перевищує на 200 °C температуру початку розкладання досліджуваної речовини або до 500 °C. Після встановлення в робочій камері стаціонарного температурного режиму, який визначається за сталістю показань двох термоелектричних перетво-

рювачів, витягають з камери контейнер, заповнюють його зразком за час, не більший за 15 с, і опускають всередину камери. Спостерігають за зразком за допомогою дзеркала. Якщо при заданій температурі випробування з'являються самоспалахування, то наступне випробування проводять при меншій температурі (наприклад, на 50 °C). Якщо впродовж 20 хв або до моменту повного димовидилення самоспалахування не спостерігається, випробування припиняють.

Методом послідовних наближень визначають мінімальну температуру робочої камери, при якій зразок самозаймається та горить більше за 5 с, а при температурі на 10 °C меншій – не самозаймається.

За температуру самоспалахування досліджуваної речовини приймають середньоарифметичне двох температур, які відрізняються не більше ніж на 10 °C, при одній з яких спостерігається самоспалахування трьох зразків, а при іншій – три відмови. Отримане значення температури самоспалахування округляють з точністю до 5 °C.

Контрольні запитання

1. Назвіть показники складу полімерних клеїв.
2. В чому різниця методики визначення густини взаємності від агрегатного стану полімерного клею?
3. Які прилади використовують при визначенні показника в'язкості полімерних клеїв?
4. Назвіть показники технологічності полімерних клеїв.
5. Вкажіть, які зразки використовують при визначенні модулю зсуву в клейовому шарі?
6. Які прилади використовують при визначенні твердості полімерних клеїв?
7. При яких механічних діях визначають міцність клеїв при дослідженні показників призначення полімерних клеїв та які зразки при цьому використовуються?
8. Дайте стислу характеристику методів неруйнівного контролю якості клейових з'єднань.
9. За якими методами оцінюють адгезію полімерних клеїв.
10. Назвіть основні методи визначення показника заломлення полімерних клеїв та розкажіть про їх апаратне оформлення.
11. В чому полягає методика визначення теплостійкості та морозостійкості клейового з'єднання.
12. Назвіть показники надійності і довговічності полімерних клеїв.
13. За якими чотирма методами визначають корозійну агресивність полімерних клеїв?
14. Які три різні типи грибостійкості визначають для полімерних клеїв?
15. Які групи горючості визначають для полімерних клеїв?
16. Назвіть температурні показники, які визначають при дослідженні полімерних клеїв на горючість.

РОЗДІЛ 4. МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ ГЕРМЕТИКІВ

4.1 Загальні положення

При випробуванні герметиків використовуються головним чином методи, прийняті для оцінки властивостей гум, клеїв і нафтопродуктів, оскільки основними показниками герметиків, що характеризують їхню працездатність, є міцність зчеплення з поверхнею, що герметизують, і еластичність. Існуючі методи випробування герметиків можна розбити на дві групи [29–31]:

- 1) методи випробування еластичних герметиків, що вулканізуються, і герметиків, що висихають;
- 2) методи випробування пластичних і пластоеластичних герметиків, що не висихають.

4.2 Методи випробування герметиків, що вулканізуються, і герметиків, що висихають

Герметики, що вулканізуються, і герметики, що висихають, являють собою в'язкотекучі або пастоподібні маси, які в процесі експлуатації здобувають еластичні властивості. Ці герметики випробують відразу після підготовки або в момент нанесення, а також після проведення вулканізації або після повного зникнення розчинника. Відразу після підготовки визначають зовнішній вигляд, густину, в'язкість, концентрацію, липкість, життєздатність і швидкість вулканізації або висихання герметика, що дозволяє судити про його технологічні якості і поведінку при нанесенні. Після вулканізації визначають щільність, умовну міцність при розриві, відносне й залишкове подовження, твердість і еластичність, температуру крихкості, міцність зв'язку з металами при відриві, зрушенні й відшаровуванні й ін. Ці випробування показують експлуатаційні якості герметика.

Зовнішній вигляд герметика визначають візуально відповідно до ГОСТ 13489 і ГОСТ 24285. Пробу герметика або пасти масою не більше 10 г розмазують шпателем тонким шаром по поверхні пластинки із прозорого безбарвного скла площею більше 100 см² і переглядають пластинку на світло. Герметик повинен бути однорідним за кольором і консистенцією і не містити сторонніх включень, а також часток порошкоподібних компонентів.

В'язкість рідких герметиків (в основному герметиків, що мають у своєму складі розчинник) визначають відповідно до ГОСТ 8420 на віскозиметрі марки ВЗ-4 як час (у секундах) витікання певної кількості герметика при температурі 20 ± 2 °С через сопло певного діаметру.

Визначають в'язкість густих (в'язкотекучих і пастоподібних) герметиків визначають на реовіскозиметрі (рис. 4.1) або віскозиметрі Хепплера. В'язкість, обчислюють за формулою, Па·с:

$$\eta = P \cdot t \cdot K_0,$$

де P – навантаження, г/см²; t – час проходження стрілки циферблату від 0 до мітки, с; K_0 – константа, узятая з таблиці констант конкретного приладу.

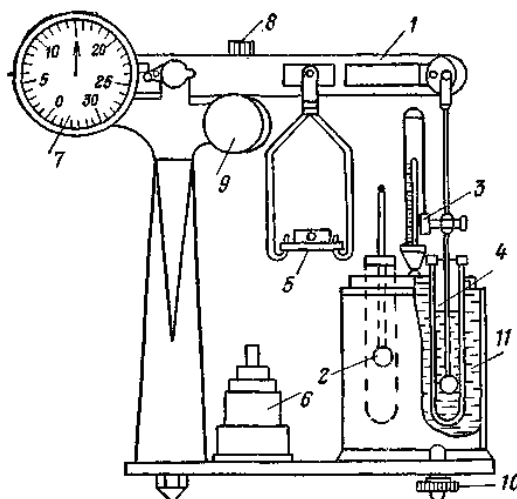


Рисунок 4.1 – Реовіскозиметр: 1 – важіль; 2 – куля; 3 – гайка; 4 – циліндр; 5 – чашка; 6 – гирі; 7 – вимірник; 8 – гвинт; 9 – ексцентрик; 10 – регулювальний гвинт; 11 – баня

В'язкість герметиків у вигляді густих паст також визначають на приладі, що називається конусом занурення НІЛК (рис. 4.2). Вона визначається відстанню, см, пройденою конусом певної маси (37,41 г) через масу герметика за 5 с.

Густину герметиків після їх підготовки визначають за допомогою ареометра відповідно до ГОСТ 3900. Сутність методу полягає в зануренні ареометра у випробуваний продукт, знятті показання за шкалою ареометра при

температурі визначення й перерахуванні результатів на щільність при температурі 20 °С.

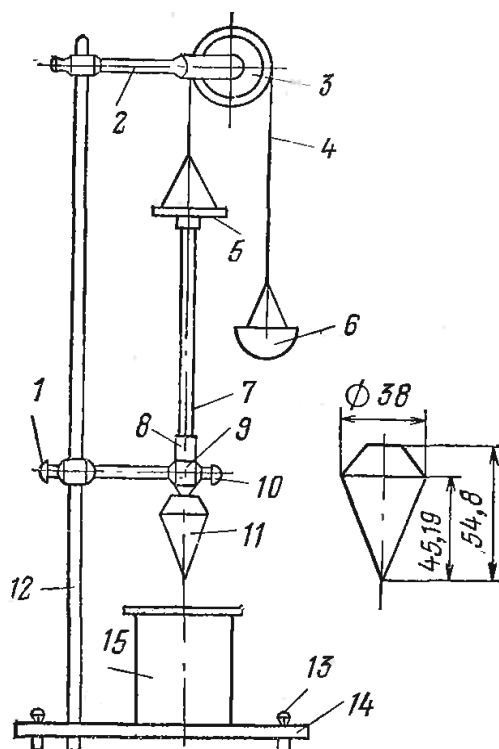


Рисунок 4.2 – Конус занурення НІЛК: 1 – стопорний гвинт; 2 – кронштейн; 3 – ролик; 4 – шнур; 5 – площадка для вантажу; 6 – чашка для противаги; 7 – стрижень; 8 – напрямна втулка; 9 – кронштейн; 10 – стопорний гвинт; 11 – конус; 12 – стійка; 13 – установний гвинт; 14 – підстава

Циліндр для ареометрів установлюють на рівній поверхні. Пробу випробуваного герметика наливають у циліндр, що має ту ж температуру, що й герметик, уникаючи утворення бульбашок і втрат від випарування. Бульбашки повітря, які утворюються на поверхні, знімають фільтрувальним папером. Температуру випробуваного герметика вимірюють до і після виміру густини термометром ареометра або додатковим термометром. Температуру підтримують постійною з погрешністю не більше 0,2 °С. Чистий і сухий ареометр повільно й обережно опускають у циліндр із випробуваним герметиком, підтримуючи ареометр за верхній кінець, не допускаючи змочування частини стрижня, розташованої вище рівня занурення ареометра. Коли ареометр установиться й припиняться його коливання, відраховують показання по верхньому краю меніска, при цьому очі перебувають на рівні меніска.

Відлік за шкалою ареометра відповідає густині герметика при температурі випробування ρ , г/см³.

Густину герметиків у вигляді плівок визначають пікнометричним способом відповідно до ГОСТ 267, аналогічно.

Концентрацію (у перерахуванні на сухий залишок) визначають відповідно до ГОСТ 2199 по методу, заснованому на висушуванні герметика при підвищеній температурі до постійної ваги. У зважений скляний бюкс або металеву баночку поміщають 1–2 г герметика III знову зважують. Бюкс або металеву баночку з навжкою поміщають у термостат і, знявши кришку, висушують при температурі 100 ± 5 °С до постійної маси. Зважування роблять через 1,5 год після початку просушування в термостаті, після чого бюкс прохолоджують в ексікаторі й зважують.

Допускається проводити сушіння герметика під інфрачервоною лампою при температурі 110 ± 5 °С до постійної маси. Перше зважування роблять через 4 ± 1 хв.

Концентрацію (масову частку сухого залишку) герметика X у відсотках обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_i}{m} \cdot 100,$$

де m – маса герметика до висушування, г; m_i – маса герметика після висушування, г.

Ступінь вулканізації герметика визначають відповідно до ГОСТ 13489 за значенням твердості по Шору А (ГОСТ 263) вулканізованого герметика.

Життєздатність герметиків визначають відповідно до ГОСТ 13489 і ГОСТ 24285). Під життєздатністю герметиків розуміють час, протягом якого вони легко наносяться на герметизуючу поверхню, добре розмазуються шпателем і прилипають до поверхні. Випробування проводять при температурі 23 ± 2 °С і відносній вологості повітря 45–85 % через кожні 15–30 хв і відзначають час, коли герметик ще можна наносити, він добре розмазується й прилипає до поверхні. Старанно перемішаний герметик масою 40–60 г наносять на гладку металеву або скляну пластину площею не менш 100 см², попередньо знежирену нефрасом або ацетоном. Частину герметика розмазують шпателем по пластині й повторюють цю операцію з іншою частиною

герметика через кожні 30 хв доти, поки він зберігає свою життєздатність, тобто не перестає розмазуватися по поверхні й прилипати до неї. За результат випробування приймають останній час, коли герметик ще зберігає життєздатність.

Липкість. Визначення часу зникнення липкості проводять органолептично через кожні 15–30 хв після підготовки герметика і нанесення його на підложку (метал, скло). Відсутність прилипання герметика до скляної палички діаметром 5 мм із оплавленим кінцем при легкому доторку її до поверхні герметика (герметик не витягається слідом за паличкою й не залишає на ній слідів) свідчить про зникнення липкості. Як і при визначенні життєздатності, у цьому випадку повинні фіксуватися температура й відносна вологість повітря.

Еластичність герметиків визначається відповідно до ГОСТ 27110 за методом, заснованим на вимірюванні величини відскоку бойка маятника, що падає з певної висоти на зразок. Для проведення випробування застосовують прилад типу Шоба, схема якого наведена на рис. 4.3.

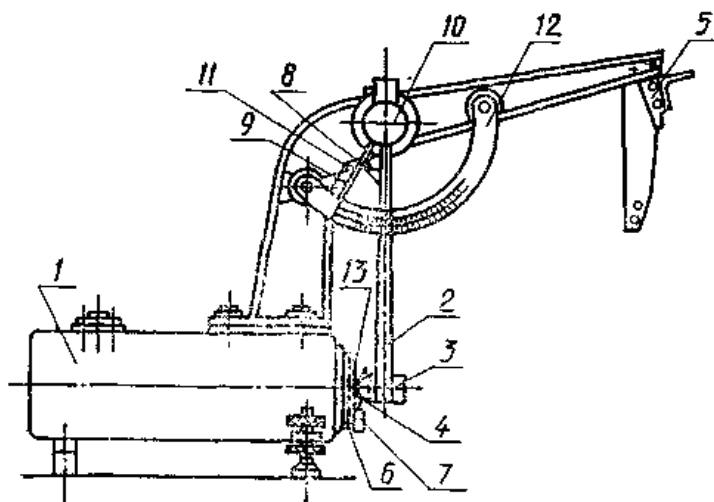


Рисунок 4.3 – Прилад типу Шоба: 1 – металева станина; 2 – маятник;
3 – вантаж; 4 – боек; 5 – клямка; 6 – площадка; 7 – пружина;
8 – пружинне захоплення; 9 – стрілка; 10 – пружинний механізм із ручкою;
11 – обмежник; 12 – дугова шкала; 13 – зразок

На металевій станині в кронштейні закріплена вісь, на якій підвішений маятник, що має на кінці вантаж з бойком закругленої форми. Для фіксування маятника в піднятому стані ($\alpha = 90^\circ$) служить клямка. Напроти бойка

станина має площадку, на якій за допомогою двох пружин закріплюють зразок. На осі маятника є пружиний захоплювач, що у момент відскоку маятника від зразка захоплює стрілку й підіймає її нагору. Через те що стрілка насаджена на вісь із невеликим тертям, то вона залишається нерухомою в положенні, що відповідає найвищому положенню маятника після відскоку. Для повернення стрілки у вихідне положення служить пружинний механізм із ручкою. Вихідне положення стрілки визначають обмежувачем. Вимірювання значення відскоку маятника виконують по дуговій шкалі, градуйованій у відсотках (відношення висоти відскоку маятника до висоти його падіння).

Зразки герметиків для випробування повинні мати форму шайб діаметром не менше 29 мм або форму квадрата, сторона якого повинна бути не менше 29 мм. Товщина зразків повинна бути $12,5 \pm 0,5$ мм або $6,00 \pm 0,25$ мм. Краща товщина зразка повинна бути 12,5 мм. Результати випробувань, отримані на зразках різної товщини, не порівнюються. Зразки для визначення еластичності виготовляють на пластинках зі скла, металу, фторопласту або поліетилену. Поверхня скляних або металевих пластин повинна бути покрита антиадгезійною сумішшю. На пластинку поміщають шаблон у вигляді кільця шириною 7 мм, внутрішнім діаметром 45 мм і висотою 6 мм, змазаний антиадгезійною сумішшю. Шаблон заповнюють підготовленим герметиком і вирівнюють верхню поверхню пластинкою з рівними краями. Вулканізацію виконують відповідно до діючої технічної документації на конкретний герметик. Після вулканізації шаблон знімають і визначають еластичність.

Вимірюють товщину зразків за ДСТУ 269 . Зразок закріплюють так, щоб він повністю доторкався до площадки і щоб точки удару були на відстані не менше 10 мм від країв зразка. Звільняють маятник і ударяють по зразку, не даючи маятнику робити загасаючі коливання і при цьому повторно ударяти по зразку. Маятник після кожного удару піднімають у вихідне положення. По зразку роблять три удари в одній точці (механічна стабілізація) і після четвертого, п'ятого й шостого удару знімають показання приладу.

Твердість герметиків визначають відповідно ДО ГОСТ 263 за значенням твердості по Шору А вулканізованого герметика. Сутність методу полягає у вимірюванні опору матеріалу зануренню в нього індентора.

Упругоміцнісні властивості при розтягуванні (умовна міцність, відносне й залишкове подовження) визначають відповідно до ГОСТ 270 і ГОСТ 21751. Сутність методу полягає в розтяганні зразків герметика з постійною швидкістю до розриву й вимірі сили при заданих подовженнях і в момент розриву та подовження зразка в момент розриву. Випробування проводять на розривній машині, що забезпечує вимір сили при заданих подовженнях і в момент розриву, починаючи з 0,2 від найбільшого граничного значення кожного діапазону виміру, хід активного захоплювання – не менше 1000 мм, швидкість його захоплювання – 500 і 1000 мм/хв, вимір відстані між мітками й захоплювачем при розтяганні зразка здійснюється пристроєм із ціною поділки шкали не більше 1 мм або градуйованим у відсотках відносного подовження.

Виготовляють заготовки під зразки герметиків для проведення випробувань на розтяг роблять шляхом вільного заповнення форм без вакуумування й тиску, що імітує умови герметизації (нанесення герметиків) у натурі. Товщина заготовок повинна бути 1,0 або 2,0 мм. Заготовки під зразки пастоподібних герметиків готують у такий спосіб: на пластини з поліетилену, металу, скла, фторопласту та ін. поміщають шаблон товщиною 1 або 2 мм із розміром внутрішньої частини, кратним 110×130 мм. Цю внутрішню частину заповнюють приготівленим герметиком і вирівнюють поверхню герметика пластинкою з рівними краями. У випадку застосування пластин з металу або скла їхню поверхню перед нанесенням герметика покривають антиадгезійною сумішшю (наприклад, воском, парафіном, 5–10 %-ним розчином поліізобутилену в бензині та ін.).

Заготовку під зразки в'язкотекучих герметиків заливочної консистенції готують у металевих формах, покритих із внутрішньої сторони антиадгезійною сумішшю. Внутрішню частину форми заповнюють герметиком, і в тому випадку, якщо сполука погано розтікається, вирівнюють його поверхню пластиною з рівними краями. Підготовлені зазначеними вище способами заготовки під зразки піддають вулканізації за режимами, прийнятим у технічній документації на дану марку герметика. Зразки під випробування ви-

рубують із вулканізованих заготовок вирубними ножами, які не повинні мати ушкоджень на ріжучій крайці. Зразки для випробування на розтягування повинні мати форму двосторонньої лопатки або кільця. Типи й розміри зразків двосторонніх лопаток повинні відповідати рис. 4.4 і таблиці 4.1.

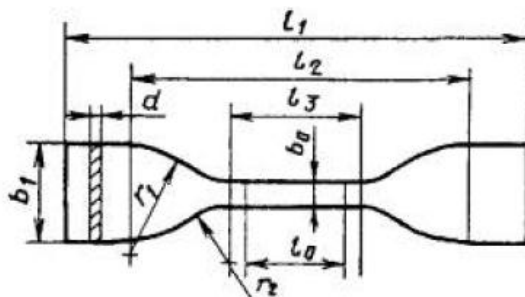


Рисунок 4.4 – Форма й кут заточення ріжучої крайки ножа для вирубки зразків лопаток

Таблиця 4.1 – Розміри зразків двосторонніх лопаток, мм

Розмір	Тип зразка					
	I	II	III	IV	V	VII
l_1 – загальна довжина, не менш	115	110	75	55	115	35
b_1 – ширина широкої частини	$25,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	$12,5 \pm 1,0$	$9,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 0,5$
l_3 – довжина вузької частини	$33,0 \pm 1,0$	$30,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	$12,5 \pm 1,0$	$60,0 \pm 1,0$	$12,0 \pm 0,5$
b_0 – ширина вузької частини	$6,0^{+0,4}$	$3,0^{+0,2}$	$4,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$6,0^{+0,4}$	$2,0 \pm 0,1$
l_2 – відстань між лініями, що визначають положення більшого радіуса	80 ± 5	80 ± 5	50 ± 3	33 ± 3	103 ± 5	21 ± 2
r_2 – малий радіус	$14,0 \pm 1,0$	$14,0 \pm 1,0$	$8,0 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,5$	$14,0 \pm 1,0$	$3,0 \pm 0,1$
r_1 – великий радіус	$25,0 \pm 1,0$	$20,0 \pm 1,0$	$12,5 \pm 1,0$	$9,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	$3,0 \pm 0,1$
l_0 – відстань між мітками	$25,0 \pm 1,0$	$25,0 \pm 1,0$	$20,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$	$50,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 1,0$
d – товщина	$1,0 \pm 0,2$ або $2,0 \pm 0,2$					

Випробування проводять при температурі 23 ± 2 °С и швидкості руху активного захоплювання 500 ± 50 мм/хв. Допускається проводити випробування при підвищених температурах ряду, що рекомендується: 70 ± 2 ; 100 ± 2 ; 125 ± 2 ; 150 ± 2 ; 200 ± 3 ; 250 ± 5 °С.

У ході безперервного розтягування зразка фіксують силу, що відповідає заданим подовженням. У момент розриву зразка фіксують силу й відстань між мітками. При розриві зразка за межами вузької частини результати випробувань не враховують. Для випробування при підвищеній температурі в камері температуру доводять до заданої, установлюють у камеру зразок і прогрівають зразок лопатки не менше 3 хв, а зразок кільця не менше 5 хв. Допускається прогрівати в камері одночасно кілька зразків, при цьому час прогрівання зразків не повинен перевищувати 15 хв.

Для визначення залишкового подовження після розриву частини розірваного зразка, звільняють її із захоплювача і поміщають на рівну поверхню стола і через 1,0 хв після розриву вимірюють відстань між мітками двох складених по місцю розриву частин зразка. Вимірюють зразок із погрішністю не більше 1,0 мм.

Умовну міцність f_p , кг·с/см²) обчислюють за формулою, мПа:

$$f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0},$$

де P_p – сила, що викликає розрив зразка, мН (кг·с); d – середнє значення товщини зразка до випробування, м (см); b_0 – ширина зразка до випробування, м (см).

Відносне подовження ε_p при розриві обчислюють за формулою, %:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100,$$

де l_p – відстань між мітками в момент розриву зразка, мм; l_0 – відстань між мітками зразка до випробування, мм.

Залишкове подовження θ обчислюють за формулою, %:

$$\theta = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100,$$

де l – відстань між мітками зразка по двох складеним разом частинах розірваного зразка, мм; l_0 – відстань між мітками зразка до випробування, мм.

Відносно подовження зразків-швів (для герметиків будівельного призначення). Випробування роблять на зразках, що складаються із двох бетонних кубиків розміром $50 \times 50 \times 25$ мм, між якими розташовується випробуваний герметик перетином 6×12 мм або 12×12 мм і довжиною 50 мм (рис. 4.5). Зазначена форма шва досягається за допомогою дерев'яних вкладишів прямокутної форми, які накладають на бетонні кубики. Поверхню обмежувальних вкладишів, звернену у бік герметика, покривають антиадгезійним складом для того, щоб він не прилипав до вкладишів. Перед нанесенням герметика кубики знежирюють.

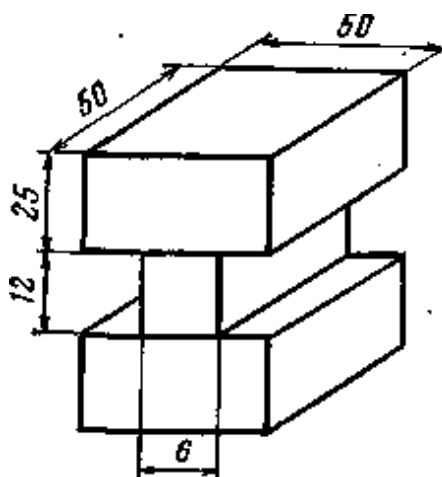


Рисунок 4.5 – Зразок-шов для випробування герметиків будівельного призначення

Підготовлені зразки герметика у формах разом із вкладишами піддають вулканізації за режимами, прийнятими для кожної конкретної марки герметика.

При випробуванні зразки звільняють від вкладишів, вимірюють їхню товщину з точністю до 0,1 мм і поміщають у спеціальні захоплювачі, закріплені в затискачах розривної машини для випробування (рис. 4.6).

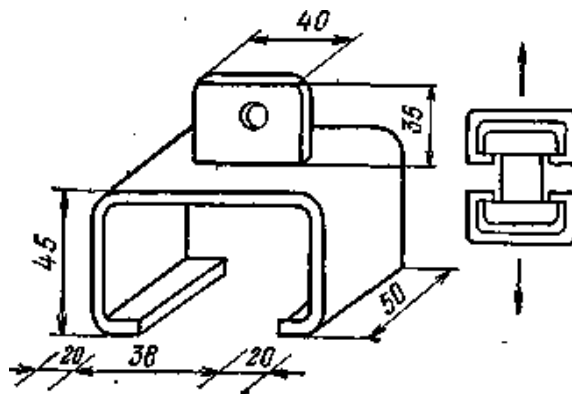


Рисунок 4.6 – Захоплення для закріплення зразка-шва в затискачах розривної машини для випробування

Випробування роблять при швидкості руху нижнього затискача 10 мм/хв. Відносне подовження герметика при розриві ε визначають за формулою, %:

$$\varepsilon = \frac{H_p - H_0}{H_0} \cdot 100,$$

де H_p – довжина зразка при розриві, мм; H_0 – відстань між кубиками-зразками до випробування, мм.

Опір роздиру визначають відповідно до ГОСТ 262 за методом А, у якому визначають опір роздиру роздвоєного зразка – середню по медіані силу, розраховану відповідно до ГОСТ 6768, що необхідна для розростання розрізу в зазначеному роздвоєному зразку при роздирі, поділену на товщину зразка, причому напрямок додатка сили, в основному, збігається із площиною розрізу. Випробування полягає у вимірі сили, необхідної для повного роздиру зразка герметика при розростанні вже наявного в зразку надрізу або розрізу. Отримані за даним методом результати легше співвідносяться з основними міцнісними властивостями матеріалу на розрив, нечутливі до довжини розрізу й менш сприйнятливі до впливу модуля пружності (за умови незначного розтягання довгої сторони), а швидкість розростання роздиру залежить від швидкості руху захоплювача.

Сила, необхідна для роздиру, прикладається за допомогою розривної машини, що працює без зупинок при постійній швидкості руху траверси до руйнування зразка. Підтримується встановлена постійна швидкість руху за-

хоплювача 100 мм/хв для роздвоєного зразка і 500 мм/хв. – для кутового й серпоподібного зразків. Роздвоєні зразки повинні розташовуватися в захоплювачах відповідно до рис. 4.7.

Для випробування використовують заготовки під зразки товщиною $2 \pm 0,2$ мм, отримані аналогічно до випробувань герметиків на упругоміцнісні властивості. Зразок вирубують із заготовки за допомогою штанцевого ножа, що має форму, подану на рис. 4.8 за допомогою преса із прямим ходом.

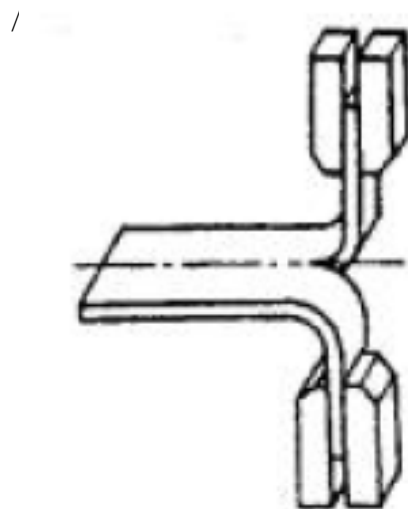


Рисунок 4.7 – Розташування роздвоєного зразка в досліджувальній машині

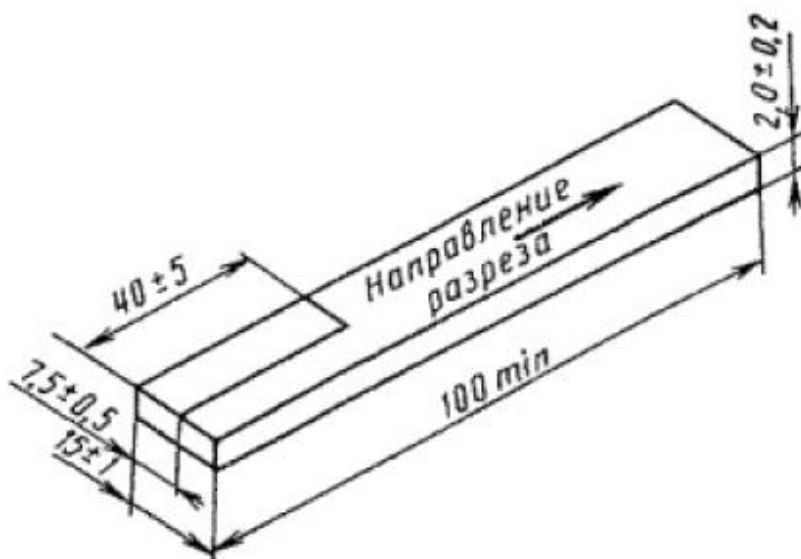


Рисунок 4.8 – Штанцевий ніж для роздвоєного зразка

Роздвоєний зразок варто прорізати на глибину 40 ± 5 мм. Важливо, щоб останній міліметр розрізу (приблизно) виконувався за допомогою бритвенного леза або гострого ножа.

Зразок поміщають у дослідну машину, прикладають постійно зростаючу силу при швидкості руху захоплювача 100 ± 10 мм/хв до розриву зразків, при цьому проводять автоматично записують сили протягом усього процесу роздиру. Для розрахунку опору роздиру використовують середню по медіані досягнуту силу. Опір роздиру T_d на метр товщини обчислюють за формулою, кН/м:

$$T_p = \frac{F}{d},$$

де F – середнє по медіані значення сили в Н, розраховане відповідно до ГОСТ 6768 при використанні методу А, Н; d – товщина зразка, мм.

Міцність зв'язку герметиків з металом при відшаруванні визначають відповідно до ГОСТ 411 за методом А або ГОСТ 21981.

Сутність методу за ДСТ 411 за методом А полягає у вимірюванні сили, що викликає відшаровування смужки герметика від металевої пластини. Він призначений для визначення міцності зв'язку при кріпленні герметиків до металу в процесі вулканізації. При відшаровуванні за методом А сила діє перпендикулярно до площини пластини.

Випробування проводять на розривній машині із силовимірювачем безінерційного типу, що відповідає вимогам ГОСТ 28840. Допускається проводити випробування на розривній машині з інерційним (маятниковим) силовимірювачем. Для проведення випробувань розривна машина повинна бути обладнана пристроєм, що забезпечує установку випробуваного зразка таким чином, щоб у ході випробування сила відшаровування діяла, по можливості, перпендикулярно до площини металевої пластини. Розривна машина повинна забезпечувати швидкість руху рухливого затискувача 50 ± 5 мм/хв. Для проведення випробувань при підвищених температурах розривна машина повинна бути забезпечена тепловою камерою, що відповідає вимогам ГОСТ 28840.

Зразок для випробування являє собою смужку герметика, прикріплену клеєм або іншим засобом кріплення до металевої пластини. Загальний вид і розміри зразка для випробування зазначені на рис. 4.9.

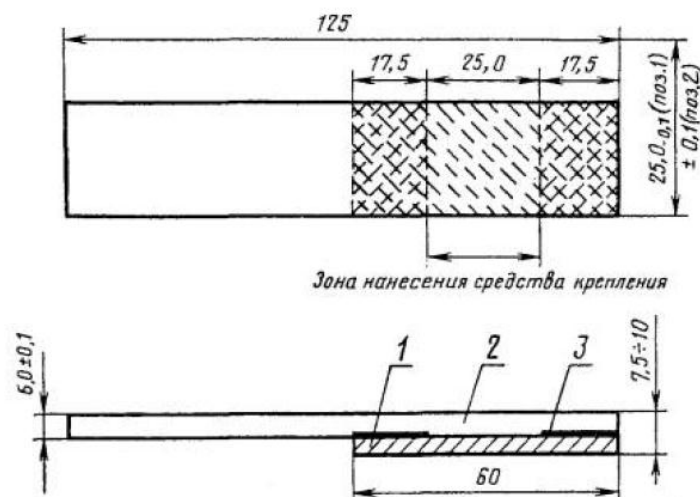


Рисунок 4.9 – Загальний вигляд і розміри зразка для випробування міцності зв'язку герметиків з металом при відшаруванні:

1 – металева пластина; 2 – гума; 3 – липка стрічка

Випробування проводять при температурі 23 ± 2 °C або при підвищених температурах. Для проведення випробувань при підвищеній температурі в тепловій камері розривної машини встановлюють задану температуру й прогрівують зразок протягом 15 ± 3 хв.

Пристосування встановлюють замість нерухомого затискача розривної машини, металеву пластину встановлюють у пристосуванні. Довгий кінець смужки герметика відгинають ножем або іншим інструментом, відшаровують герметик від металевої пластини на довжину до 1,5 мм і закріплюють його в нерухомому затискачу розривної машини. Включають розривну машину і проводять відшарування до повного відділення герметика від металевої пластини. По шкалі силовимірювача відзначають максимальну силу відшарування.

Показник міцності зв'язку герметика з металом кожного зразка σ обчислюють за формулою, кг·с/см:

$$\sigma = \frac{F}{b},$$

де F – максимальна сила відшаровування кожного зразка, Н (кг·с); b – ширина зразка, мм (см).

Сутність методу за визначенням міцності зв'язку герметиків з металом при відшаруванні за ДСТ 21981 полягає у вимірюванні навантаження, що викли-

кає відшаровування герметика з накладеною на нього металевою сіткою від металевої поверхні.

Для випробування використовують розривну машину за ДСТ 7762, що забезпечує відшаровування герметика від металу під кутом 180° , швидкість руху нижнього затискача 100 ± 20 мм/хв і вимір зусилля з погрішністю не більше 1 % від вимірюваного значення.

Зразки для випробувань (рис. 4.10) повинні бути виготовлені з герметика, металевих пластинок однієї марки металу, сітки й, при необхідності, підшару. Для виготовлення зразків на $2/3$ металевої пластини (розміри пластини: довжина 100 ± 10 мм, ширина $25 \pm 0,1$ мм і товщина від 1,5 до 3,0 мм) з одного кінця пензликом (у кілька шарів) або шпателем залежно від консистенції наносять рівномірний шар герметика товщиною 1,5–2,5 мм. Сушіння кожного шару герметика, нанесеного пензликом, проводять відповідно до вимог технічної документації на герметик. На герметик накладають металеву сітку (з латуні N 045 або N 050 за ДСТ 6613 або заліза N 07 за ДСТ 3826), нарізану по подовжньому або поперечному напрямку, так, щоб із двох боків металевої смужки залишилися надлишки сітки: з одного боку – 10–15 мм, з іншого (не покритого герметиком) – 25–40 мм. Надлишки сітки по довжині загинають за обидва кінці металевої смужки й прикладають до герметика ребром шпателя. На сітку знову накладають шар герметика так, щоб не проглядалася фактура сітки. Підготовлені в такий спосіб зразки вулканизують гарячим або холодним способом. Надлишки герметика, що видавилися з бічних торців пластини, зрізують.

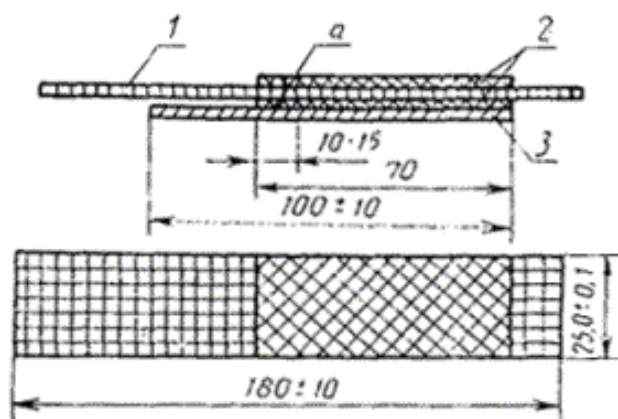


Рисунок 4.10 – Схема зразка для випробування міцності зв'язку герметиків з металом при відшаруванні: *a* – місце підрізу, *1* – сітка; *2* – герметик; *3* – металева пластина

На поверхні герметика допускаються бульбашки, хвилястисть і муар. Шар герметика на зразку підрізують по межі металевої смужки із шаром герметика на довжині 10–15 мм по всій ширині зразка.

Зразок закріплюють у затискачах розривної машини. Схема кріплення зразка в машині наведена на рис. 4.11.

Випробування проводять при температурі 23 ± 2 °С. Включають машину і виконують відшаровування герметика від металу на ділянці, довжиною не менш 50 мм. Фіксують за шкалою силовимірювача показники навантажень: з огляду на не менш п'яти максимальних і п'яти мінімальних показань. Навантаження відраховують після відшаровування герметика від металу на ділянці довжиною не менше 5 мм. Відзначають характер руйнування зразка, що відмічають наступними позначеннями:

ГМ – руйнування відбулося по межі герметик – метал (адгезійний);

Г – руйнування відбулося по герметику (когезійний);

СГ – руйнування відбулося між сіткою й герметиком (умовно когезійний);

Показник міцності зв'язку герметика з металом при відшаруванні кожного зразка F обчислюють за формулою, Н/м (кгс/см):

$$F = \frac{\bar{P}}{b},$$

де \bar{P} – середнє значення сили, що викликала відшаровування зразка, Н (кгс); b – ширина зразка, рівна $(0,0250 \pm 0,0001)$ м $(25,0 \pm 0,1)$ мм.

Міцність зв'язку герметиків з металом при відриві визначають відповідно до ГОСТ 209. Метод заснований на визначенні міцності зв'язку герметиків із субстратом при дії на зразок напруги, спрямованої перпендикулярно до поверхні відриву. Випробування проводять на розривній машині

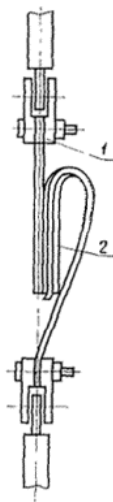


Рисунок 4.11 – Схема кріплення зразка в машині: 1 – затискач; 2 – зразок

із силовимірником безінерційного типу за ДСТ 7762. Допускається проводити випробування на розривній машині з інерційним (маятниковим) силовимірником. Розривна машина повинна бути обладнана пристроєм (рис. 4.12), що забезпечує центрування напрямку навантаження, яке прикладається до зразка при випробуванні так, щоб у ході випробування сила відриву діяла перпендикулярно до поверхні склеювання.

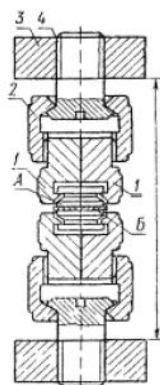


Рисунок 4.12 – Пристосування розривної машини: А – металеві диски, Б – гума, І – затискач, 2 – гайка, 3 – шайба; 4 – гвинт

Розривна машина повинна забезпечувати швидкість руху рухомого затискача 50 ± 5 мм/хв при проведенні випробувань за методом А. Для проведення випробувань при підвищених температурах розривна машина повинна бути обладнана тепловою камерою, що забезпечує задану температуру відповідно до вимог ГОСТ 7762.

Зразок для випробування являє собою два металевих грибки (сталевим, дюралевим), з'єднаних шаром герметика відповідно до ГОСТ 209 (рис. 4.13). Поверхню кожного із грибків очищають від пилу й бруду, знежирюють і покривають за допомогою шпателя або ножа шаром герметика товщиною 1,0–1,5 мм, після чого притискають один до одного таким чином, щоб товщина шару герметика становила $2,25 \pm 0,75$ мм. Надлишок герметика видавлюють із зазору, що утворився між поверхнями грибків, і знімають ножом або шпателем.

У випадку застосування пастоподібних герметиків притиснуті один до одного грибки витримують на горизонтальній поверхні протягом 24 год при кімнатній температурі.

При використанні рідкоплинних герметиків заливального типу з'єднані грибки, щоб уникнути їхнього перекошування й витікання герметика обмотують по торцевій поверхні поліетиленовою плівкою або ізоляційною стрічкою, після чого витримують на горизонтальній поверхні протягом 24 год при кімнатній температурі. У випадку застосування клейового підшару під герметик перед нанесенням герметика на поверхню грибків наносять клей.

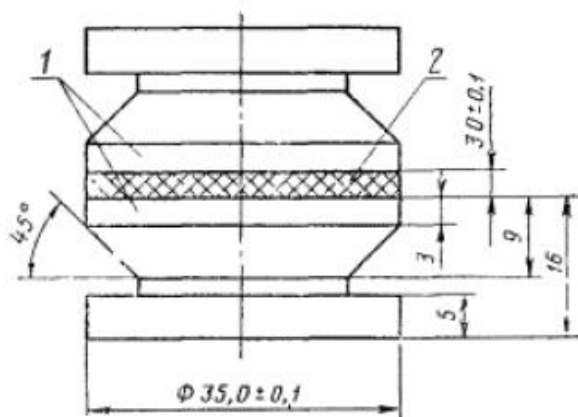


Рисунок 4.13 – Зразок для випробування на міцність зв'язку герметиків з металом при відриві: 1 – металеві диски, 2 – герметик

машини. Включають розривну машину й проводять випробування до руйнування зразка. Реєструють максимальну силу й характер руйнування зразка. Для проведення випробувань при підвищеній температурі в тепловій камері розривної машини встановлюють задану температуру.

Міцність зв'язку герметика з металом кожного зразка σ обчислюють за формулою, МПа (кгс/см²):

$$\sigma = \frac{F}{S},$$

де F – максимальна сила, МН (кгс); S – площа поперечного перерізу зразка, м² (см²), рівна 9,62 см².

Міцність зв'язку з металом при зрушенні визначають відповідно до ГОСТ 14759.

Випробуванням піддають зразки, подані на рис. 4.14.

Поверхню металевих або інших пластин розміром 100 × 25 × 1-2 мм очищають від пилу й бруду, знежирюють і покривають рівним шаром герметика товщиною 2,25 ± 0,75 мм. Надлишок герметика видавлюють із

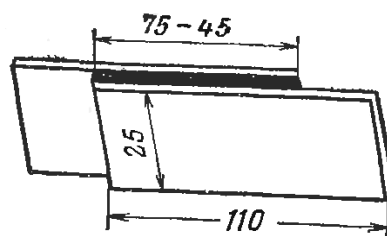


Рисунок 4.14 – Зразок для випробування герметиків на опір зрушенню

зазору, що утворився між поверхнями пластин, і знімають ножем або шпателем. У випадку застосування клеєвого підшару перед нанесенням герметика на поверхню субстрату наносять клей. Режим вулканізації або сушіння герметика встановлюють залежно від типу герметика й полімеру. Для випробування зразків при різних температурах використовують обладнання, зазначене в ГОСТ 270. Випробування роблять при швидкості руху нижнього затискача 100 ± 20 мм/хв.

Морозостійкість (температурну межу крихкості) визначають відповідно до ГОСТ 7912. Сутність методу полягає у визначенні температурної межі крихкості герметика – найнижчої температури, при якій він в умовах випробування не руйнується. Температурна межа крихкості герметика може не збігатися із граничною температурою працездатності герметиків при низьких температурах.

Випробування проводять на приладах марок ІМ-5001, 2046 ПХ-1 або інших приладах з такими ж метрологічними характеристиками. Прилади містять у собі затискач для консольного закріплення чотирьох зразків або пластини із трьома надрізами, ударник для їхнього вигину, кріокамеру з рідким середовищем, оснащену пристроєм для перемішування середовища і забезпечення охолодження зразків у середовищі до температури випробування, витримку й випробування їх при цій температурі. Як рідке середовище кріокамери використовують етиловий спирт, як охолоджуючий агент – твердий двооксид вуглецю, рідкий азот або ін.

Для випробування використовують заготовки під зразки товщиною $2 \pm 0,2$ мм, отримані аналогічно випробуванням герметиків на упругоміцнісні властивості, зразки у вигляді смужок шириною $6,0 \pm 0,5$ мм і довжиною від 25 до 45 мм, вирубані із заготовок штанцевим ножем. Випробування проводять не раніше чим через 16 год і не пізніше чим через 28 діб після вулканізації. Температуру середовища кріокамери доводять до значення, близького до очікуваної температури крихкості випробуваного герметика. Частину приладу, призначену для установки зразків, занурюють у кріокамеру й витримують при температурі випробування не менше 10 хв. Закріплюють у затискачу чотири зразки й занурюють в охолоджену до температури випробування кріокамеру. Рівень рідини над зразками повинен бути не менше 25 мм. Зразки витримують протягом $3,0 \pm 0,5$ хв, розраховуючи з

моменту встановлення заданої температури. Після закінчення цього часу по зразках, що перебувають у кріокамері, роблять ударником один удар. Повертають ударник у вихідне положення, затискач зі зразками витягають із кріокамери, зразки виймають із затискача й оглядають кожний зразок.

Зразок вважають зруйнованим при наявності хоча б одного з наступних ознак руйнування: поділу зразка на частині, наявності однієї або декількох тріщин, розщеплення, викрашування. При відсутності ознак руйнування кожен зразок згинають вручну під кутом 90° у напрямку, у якому він піддавався деформуванню в кріокамері, і оглядають; при виявленні ознак руйнування зразок вважають зруйнованим. При руйнуванні хоча б одного із чотирьох зразків, випробуваних при одній і тій же температурі, герметик вважають зруйнованим.

Випробування при кожній температурі проводять на чотирьох нових зразках.

Підвищуючи температуру з інтервалом 10°C , проводять випробування до температури, при якій герметик не руйнується. Потім температуру знижують на 8°C , проводять випробування при цій температурі й у випадку руйнування герметика підвищують температуру з інтервалом 2°C . Проводять випробування доти, поки не буде встановлена температура, при якій герметик не руйнується.

Ця температура, будучи самою низкою температурою, при якій не відбувається руйнування, являє собою *температурну межу крихкості герметика*.

4.3 Методи випробувань герметиків, що не висихають

При випробуванні герметиків невисихаючого типу застосовують, з одного боку, методи, що використовуються для оцінки властивостей герметиків вулканізуючого типу, з іншого – методи, за допомогою яких досліджуються властивості нафтопродуктів і мастил, що пов'язані з фізичним станом герметиків у період експлуатації. Найважливішими випробуваннями цієї групи герметиків є визначення зовнішнього вигляду (пластичності, м'якості, консистенції), концентрації, водопоглинання, тепло- та морозостійкості, адгезії до різних поверхонь (методами відриву та зсуву), опору розриву та відносного подовження, деформативності та деяких інших показників.

Зовнішній вигляд герметиків визначають візуальним оглядом стану герметика при нанесенні його тонким шаром на скляну пластинку відповідно до ГОСТ 13489 і ГОСТ 24285. При цьому герметик повинен бути однорідним за кольором та консистенцією й не мати сторонніх включень і нерозмішаних часток сипучих інгредієнтів, що входять до його складу.

Однорідність герметиків визначають відповідно до ГОСТ 14791. Сутність методу полягає у візуальному огляді поперечних зрізів матеріалу або виробу й у підрахунку й вимірі включень на поверхні зрізів.

Довжина зразка повинна бути не менше 350 мм. На кожному зразку випробовуваного матеріалу за допомогою ножа або скальпеля, змоченого водою, виконують не менше трьох поперечних зрізів на відстані 100 ± 10 мм один від одного, відступаючи від одного із країв на 50 ± 5 мм.

Кожну поверхню зрізу випробовуваного матеріалу оглядають за допомогою лупи, підраховують і вимірюють включення. Візуальний огляд роблять при висвітленні поверхні зрізу лампою накаливання, що перебуває на відстані 500 ± 25 мм від поверхні зрізу. Відстань очей контролера від поверхні зрізу – 300 ± 25 мм. Кількість і розмір включень у кожному зрізі одного зразка повинні відповідати вимогам нормативного документа на конкретний вид герметика. Кількістю зразків, що не відповідають вимогам нормативних документів по однорідності, повинне бути не більше одного із всіх випробуваних зразків.

Густину герметиків визначають у відповідно до ГОСТ 14791.

Склянку зважують (m_1), вимірюють її внутрішній діаметр d і висоту h і заповнюють герметиком таким чином, щоб не утворилися пухирці повітря. Надлишок зрізують ножом. Підготовлений зразок зважують (m_2).

Густину герметика ρ обчислюють за формулою, кг/м³:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V},$$

де m_1 -маса склянки, кг; m_2 -маса склянки з наважкою, г; V – об'єм герметизуючого матеріалу, що дорівнює внутрішньому об'єму склянки й обчислюється за формулою:

$$V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h,$$

де d – внутрішній діаметр склянки, м; h – висота склянки, м.

Концентрацію (у перерахуванні на сухий залишок) герметиків визначають відповідно до ГОСТ 2199 за методом, заснованим на висушуванні герметика при підвищеній температурі. У зважений з погрішністю не більше 0,001 г скляний бюкс або металеву баночку поміщають 1–2 г клею і знову зважують із тією ж погрішністю. Бюкс або металеву баночку з наважкою поміщають у термостат і, знявши кришку, висушують при температурі 120 °С до протягом 2 год.

Концентрацію (масову частку сухого залишку) герметика X .) обчислюють за формулою, % мас:

$$X = \frac{m_i}{m} \cdot 100,$$

де m – маса герметика до висушування, г; m_i – маса герметика після висушування, г.

В'язкість (пластичність, м'якість, консистенцію або пенетрацію) герметиків головним чином визначають відповідно до ГОСТ 5346-50 при температурі 20 °С на пенетрометрі (ГОСТ 1440-42 “Метод визначення пенетрації за допомогою конуса або голки”). Сутність методу полягає у визначенні глибини занурення конуса в герметизуючий матеріал протягом установленого часу. Показником в'язкості, або консистенції, в даному випадку є пенетрація, що визначається як ступінь занурення стандартного пенетраційного конуса або голки в точно заданих умовах навантаження, часу та температури.

Склянку заповнюють герметиком, зрізуючи ножем надлишок на рівень із краями склянки й витримують при температурі (23 ± 5) °С не менше 3-х год. Заповнену склянку поміщають на столик приладу. Наконечник конуса встановлюють на поверхню герметика, при цьому точка торкання конуса повинна розташовуватися на відстані не менше 10 мм від краю склянки. Включають секундомір, одночасно звільняючи вісь конуса й даючи конусу вільно занурюватися в матеріал герметика протягом $(5,0 \pm 0,2)$ с. Глибину

занурення конуса в міліметрах визначають за шкалою приладу. На кожному зразку проводять три виміри на відстані не менше 10 мм між точками торкання конуса з герметиком.

Опір плинності визначають відповідно до ГОСТ 25945.

Лоток з білої жерсті товщиною 0,8–1,0 мм (рис. 4.15) заповнюють герметиком таким чином, щоб матеріал небагато виступав над верхніми й торцевими зрізами бічних стінок, і витримують на повітрі при температурі $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ у горизонтальному положенні не менше 3 год, після чого виступаючий герметик зрізують урівень із верхніми і торцевими зрізами бічних стінок лотка.

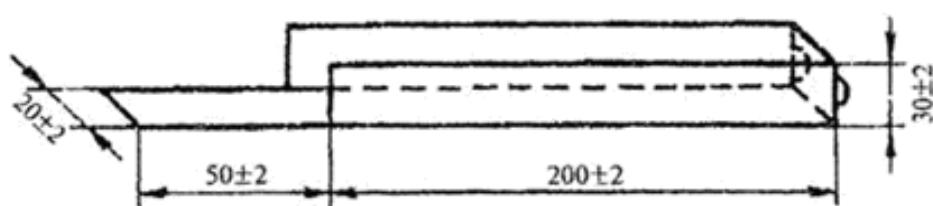


Рисунок 4.15 – Лоток для визначення опору плинності

Лоток з герметиком установлюють вертикально в сушильну шафу виступаючою частиною вниз і витримують при температурі й часі, зазначених у нормативному документі на конкретний вид герметизуючого матеріалу. Після закінчення заданого часу лоток з герметиком витримують у горизонтальному положенні на повітрі при температурі $23 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ не менше 3 год. По виступаючій частині лотка просувають металевий брусок розміром $[(30 \times 30 \times 20) \pm 2]$ мм до зіткнення з герметиком і за допомогою лупи вимірюють зазор у міліметрах між бруском і торцевими зрізами стінок лотка. Результат округляють до 0,1 мм.

За результат випробування зразка приймають величину набрякання герметика на виступаючу частину лотка.

Водопоглинання визначають відповідно до ГОСТ 25945. Метод заснований на зміні маси й товщини шару герметика, нанесеного на підложку зі скла або металу, після впливу на нього води протягом 24 год при $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Підложку зі скла розміром $[(50 \times 20) \pm 2]$ мм очищають від пилу й забруднень, знежирюють тканиною, змоченою бензином, висушують на повітрі при температурі $23 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5–10 хв, потім витирають тканиною, змоченою ацетоном, знову висушують на повітрі протягом 5–10 хв і зважують, m_0 .

Герметик масою $10,0 \pm 0,2$ г розподіляють по всій поверхні підложки. Перевернувши зразок підложкою нагору, перевіряють суцільність контакту герметизуючого матеріалу з підложкою. Не допускається наявність пухирців повітря між герметизуючим матеріалом і підложкою.

Підготовлені зразки перед випробуванням витримують на повітрі при температурі 23 ± 5 °С протягом не менше 3 год. Зразки зважують (m_1) і поміщають у воду таким чином, щоб шар води над ними був не менше 50 мм, а зразки не стикалися один з одним і стінками ємкості. Зразки витримують у воді не менше 24 год, потім витягують із води, висушують фільтрувальним папером і знову зважують (m_2). Час із моменту витягання зразків з води до зважування не повинен перевищувати 60 с.

Водопоглинання W , обчислюють за формулою, % мас:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

де m_0 – маса підложки, г; m_1 – маса герметика з підложкою до випробування, г; m_2 – маса герметика з підложкою після випробування, г.

Існує інший метод визначення водопоглинання герметиків, згідно з яким зразок герметика наносять на дюралюмінієву пластинку за допомогою відповідного шаблону, який обмежує товщину герметика до 0,8–1,0 мм і зважують з точністю до 0,01 г. Потім зразок занурюють у воду на визначений термін (наприклад, на 24 год), вилучають, висушують і знову зважують.

Водопоглинання визначають збільшенням ваги зразка ΔG після набухання у воді в порівнянні з вагою зразка до набухання і розраховують за формулою, %:

$$\Delta G = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \cdot 100,$$

де G_0 – вага зразка до набухання без ваги пластинки, на яку наносився шар герметика, г; G_1 – ваги зразка після набухання без ваги пластинки, на яку наносився шар герметика, г.

Липкість визначають відповідно до ГОСТ 25945. Сутність методу полягає у вимірі зусилля зчеплення герметизуючого матеріалу з поверхнею.

Випробування проводять на розривній машині з кінематичною схемою навантаження, що забезпечує вимір зусилля з погрішністю не більше 1,0 %, швидкість руху рухомої траверси від 10 до 1000 мм/хв і запис діаграми «зусилля-час». Машина повинна бути оснащена пресом, що забезпечує зусилля до 2000 Н (200 кгс), пристроєм для визначення липкості з роликами зі сферичною робочою поверхнею з радіусом закруглення 20 мм (рис. 4.16).

На бічну поверхню підложки (виконаної з дюралюмінію або з органічного скла за ГОСТ 9784 розміром $[(250 \times 35) \times 2]$ мм, товщиною $(5 \pm 0,5)$ мм (рис. 4.17) наносять мітки P_1 і P_2 . На знежирену ацетоном підложку уздовж поздовжньої осі із двох боків наносять герметик у формі валика діаметром 5–6 мм. Довжина валика повинна бути такою, щоб відстань від краю матеріалу до мітки P_1 становила 10 ± 1 мм. Відразу після нанесення герметик закривають антиадгезійним папером.

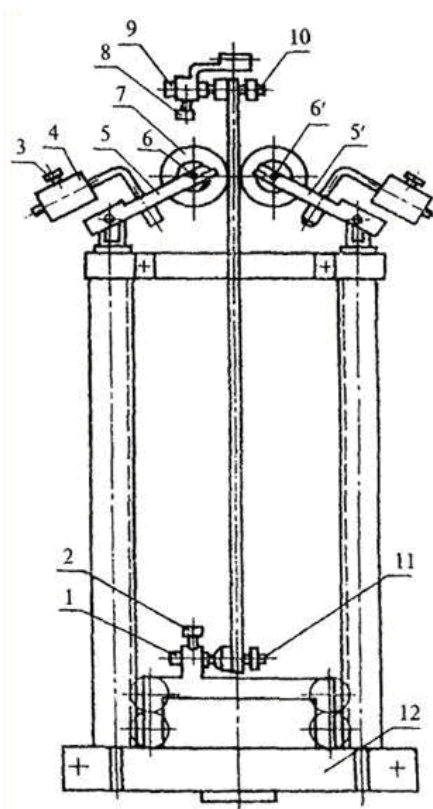


Рисунок 4.16 – Пристрій для визначення липкості: 1 – нижній затискач;
2, 8 – гвинти, що затягують; 3 – закріплюючий гвинт; 4 – противага;
5, 5' – важелі, що навантажують; 6, 6' – осі; 7 – ролик; 9 – верхній затискач;
10, 11 – фіксуючі гвинти; 12 – підстава пристосування

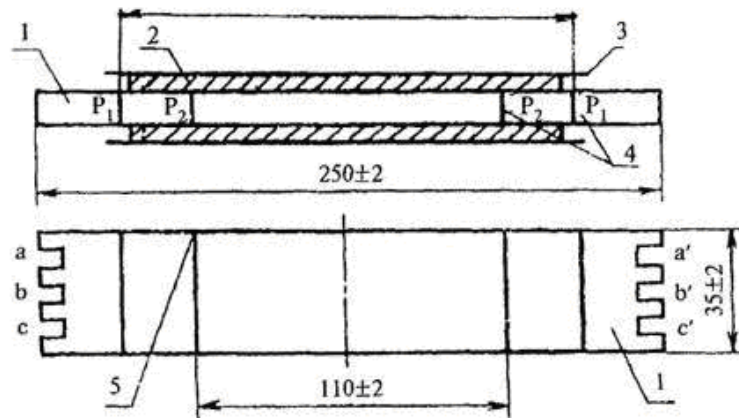


Рисунок 4.17 – Підложка для випробування на липкість: 1 – підложка; 2 – випробовуваний матеріал; 3 – антиадгезійний папір; 4 – мітки; 5 – проріз

Підготовлену підложку поміщають на сталеву плиту преса. Між антиадгезійним папером і підложкою по обидва боки встановлюють чотири обмежники, по двох з кожного боку. Обмежники повинні перебувати навпроти мітки P_1 . На підложку з герметиком, закритим антиадгезійним папером, накладають другу сталеву плиту і пресують з зусиллям 2000 ± 40 Н $[(200 \pm 4) \text{ кг} \cdot \text{с}]$ до зіткнення плит з обмежниками. Зразок витримують при заданому зусиллі протягом 2–3 хв. Зразок відбраковують, якщо герметик торкається хоча б одного із чотирьох обмежників. Обмежники видаляють. Герметик та антиадгезійний папір, що виходять за бічні грані підложки, зрізують скальпелем. На антиадгезійний папір із двох боків підложки скальпелем роблять по два прорізи навпроти мітки P_2 . Випробування проводять на шести смужках стрічки розміром $[(160 \times 35) \pm 2]$ мм кожна. Товщина стрічки повинна відповідати нормативним документам на конкретний вид стрічки. Края смужок повинні розташовуватися навпроти міток P_1 .

На знежирену ацетоном підложку із двох боків уздовж поздовжньої осі наклеюють смужки стрічки. При випробуванні стрічки з полімерним шаром її наклеюють на підложку полімерним шаром за допомогою клею, адгезійні властивості якого вище ніж величини липкість стрічки (наприклад, клей БФ-2, 88Н и та ін.). На антиадгезійному папері роблять проріз. Зразок закріплюють у верхньому нерухомому затискачі 9 розривної машини і нижньому затискачі 1 за допомогою фіксуючих гвинтів 10 і 11, використовуючи при першому прокачуванні роликів пази а-а' на підложці. Зразок установлюють вертикально шляхом зміни положення затискачів 1 і 9, після чого затягують гвинти 2 і 8. Ролики 7 важелів, що навантажують 5 і 5', опускають на зра-

зок. Ролики повинні розташовуватися на відстані не менше ніж на 10 мм вище верхнього прорізу. Ролики відводять від зразка. Рухомому траверсу повертають у вихідне положення. Поверхню роликів знежирюють тканиною або фланеллю, змоченої ацетоном. Ролики встановлюють на зразку на відстані не менше ніж на 10 ± 2 мм вище прорізу P_2 верхньої частини зразка. Установлюють швидкість рухомої траверси, зазначену в нормативному документі на конкретний вид герметизуючого матеріалу, з урахуванням забезпечення адгезійного характеру відриву герметизуючого матеріалу від поверхні ролика з ряду швидкостей: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 мм/хв. Середню частину зразка між прорізами P_2 робочих поверхонь зразка звільняють від антиадгезійного паперу. Опускають рухомому траверсу до переходу роликів на антиадгезійний папір нижньої частини зразка на довжину 10 ± 2 мм нижче прорізу P_2 нижньої частини зразка, одночасно записуючи діаграму «зусилля-час». Зразок звільняють від затискачів 1 і 9 і знову в них закріплюють, використовуючи при другому прокочуванні роликів пази b-b', при третьому – пази c-c' (рис. 4.18). Випробування повторюють. Для розрахунку липкості визначають за діаграмою «зусилля-час» з погрешністю не більше 5 % максимальні й мінімальні значення зусиль зчеплення герметизуючого матеріалу з роликами.

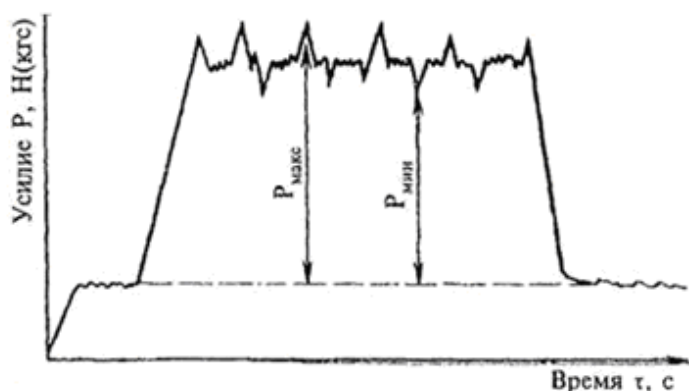


Рисунок 4.18 – Діаграма «зусилля-час»

Вимірюють за допомогою лупи ширину сліду роликів l на поверхні герметика із двох боків підложки. Кількість вимірів ширини сліду ролика для кожного прокочування повинна бути шість: по три виміри з кожного боку по всій довжині сліду ролика на відстані не менше ніж 25 мм один від одного.

Липкість L при одному прокочуванні роликів обчислюють за формулою, Н/м:

$$L = \frac{P}{2l},$$

де P – середньоарифметичне значення максимальних і мінімальних зусиль зчеплення, визначених за діаграмою «зусилля-час», Н; l – середньоарифметичне значення шести вимірів ширини сліду ролика на поверхні герметика, м.

Результат округляють до 0,01 Н/м.

При налипанні герметизуючого матеріалу хоча б на один з роликів характер руйнування вважають когезійним, при відсутності – адгезійним. Результати, отримані при когезійному характері руйнування, при розрахунку липкості не враховують. Якщо кількість цих результатів перевищує 40 % усіх вимірів, визначення липкості повторюють при більшій швидкості аж до 1000 мм/хв. Якщо когезійне руйнування спостерігається при цій швидкості, то у герметику при температурі 23 ± 5 °С липкість не може бути обмірювана. У цьому випадку результати випробування визнають недійсними.

Теплостійкість герметиків визначається згідно з ГОСТ 14791 шляхом встановлення максимальної температури, при якій герметик не виявляє властивостей текучості. Для оцінки властивостей герметиків, які застосовуються в будівельній техніці, випробування проводять за допомогою лотка, виготовленого з листової сталі або алюмінію товщиною 1,0–1,5 довжиною 250, шириною 20 і глибиною (висотою) 30 мм.

Перед заповненням лотка герметик попередньо витримують у термостаті не менше 1-ої години при температурі випробування. Потім лоток щільно заповнюють герметиком так, щоб він небагато виступав над верхніми й торцевими обрізами бічних стінок. Після витримки заповненого лотка в горизонтальному положенні протягом 3 год при температурі 20 ± 2 °С виступаючий герметик зрізують урівень із верхніми і торцевими обрізами бічних стінок лотка. Випробуваний зразок встановлюють у термостат із заданою температурою (50, 70, 90, 100 °С та ін.) у вертикальному положенні виступаючою частиною лотка вниз і витримують у ньому протягом 24 год. Після вилучення зразка з термостату вплив герметика по виступаючій частині лотка нижче торців його бокових стінок не повинен перевищувати 2 мм.

Теплостійкість може бути визначена ще таким способом. Зразки герметика у вигляді кубиків з розміром ребра 20 мм вміщують у термостат з заданою температурою і витримують протягом 1 год. Після їх вилучення з

термостату заміряють висоту граней мікрометром з точністю до $\pm 0,5$ мм і визначають середню висоту за формулою:

$$h_{\text{cp}} = \frac{h_{\text{max}} + h_{\text{min}}}{2},$$

де h_{cp} – середня висота кубика, мм; h_{max} , h_{min} – відповідно найбільша та найменша середня висота двох протилежних граней кубика, одна з яких отримала найбільшу деформацію в результаті прогрівання, мм.

Витримавшими випробування вважаються ті зразки, у яких середня висота кубика буде не меншою 15 мм.

Морозостійкість герметика оцінюють за температурою крижкості охолодженого зразка при його вигині на 180°C навколо закріпленого нерухомого стрижня.

При випробуванні високов'язких герметиків готують зразки у вигляді валика діаметром $5 \pm 0,5$ мм і довжиною 75 ± 5 мм, всередину якого закручують нитку для подальшого підвішування зразка. При випробуванні більш рідких герметиків зразки готують нанесенням шару герметика товщиною $0,25 \pm 0,05$ мм на смужку алюмінієвого сплаву розміром $25 \times 75 \times 1$ мм. Шар герметика при цьому повинен вкривати метал повністю. Для випробування використовують холодильну камеру або посуд Дьюара, наповнену сумішшю етилового спирту і вуглекислоти, і дерев'яний або пластмасовий стрижень діаметром 10 ± 1 мм.

Виготовлений зразок охолоджують протягом 1 год у холодильній камері на дерев'яній підставці або протягом 10 хв у посуді Дьюара в підвішеному стані, після чого виймають і швидко (не довше, ніж за 30 с) вигинають навколо стрижня, закріпленого нерухомо. Стрижень попередньо охолоджують разом зі зразком, щоб уникнути тепловіддачі від стрижня до зразка.

У випадку руйнування зразка підвищують температуру охолоджуючої суміші в посуді Дьюара або холодильній камері на $5 \pm 1^\circ\text{C}$. При зберіганні зразком гнучкості температуру відповідно знижують. Найвищу температуру, при якій зразок руйнується або дає тріщину, приймають за температуру, яка характеризує морозостійкість герметика.

Міграція пластифікатора з герметика може бути визначена за двома різними методами: згідно з ГОСТ 25945 та ГОСТ 14791.

Відповідно до ГОСТ 25945, суміші герметика масою $10 \pm 0,5$ г надають форму валика довжиною 20 ± 2 мм, поміщають її на середину підложки, попередньо протертої ацетоном, по краях якої із двох боків розташовані обмежники, накривають антиадгезійним папером і пресують між підложкою й сталеною плитою преса під навантаженням 2000 ± 40 Н до зіткнення герметика з обмежниками, не допускаючи підтікання герметика під обмежники. Час дії навантаження – 2–3 хв. Надлишок герметика видаляють.

Зразки поміщають у сушильну шафу. Час і температура витримки повинні бути зазначені в нормативному документі на конкретний вид герметика. Після витримки в сушильній шафі зразки прохолоджують на повітрі при температурі 23 ± 5 °С. Потім скальпелем знімають герметик, відступаючи від краю підложки на 5 ± 1 мм. Висушений герметик масою не менше 5 г, поміщають у попередньо прожарений тигель і зважують (m_1). В інший тигель, попередньо прожарений, поміщають наважку вихідного герметика масою не менш 5 г і зважують (m_2). Два тиглі з наважками поміщають у піч і повільно нагрівають при відкритих дверцятах до повного озолення, не допускаючи запалення наважки. Потім піч закривають і тиглі прожарюють при температурі 500 ± 25 °С не менше 1 год. Після прожарювання тиглі з наважками витягають із печі, переносять в ексікатор, прохолоджують протягом 30 ± 2 хв і зважують (m_3 , m_4). Прожарювання, охолодження й зважування повторюють до одержання різниці між послідовними зважуваннями не більше 0,004 г.

Міграцію пластифікатора M обчислюють за формулою, %:

$$M = \frac{(m_1 - m_3) \cdot (m_2 - m_4)}{m_1 - m_3} \cdot 100,$$

де m_1 – маса тигля з герметиком, попередньо витриманим у сушильній шафі, до прожарювання, г; m_2 – маса тигля з герметиком, не витриманим у сушильній шафі, до прожарювання, г; m_3 – маса тигля з герметиком, попередньо витриманим у сушильній шафі, після прожарювання, г; m_4 – маса тигля з герметиком, не витриманим у сушильній шафі, після прожарювання, г.

Згідно з ГОСТ 14791 зразок герметика, який не піддається негайному випробовуванню, зберігають при кімнатній температурі на підложці, що не поглинає пластифікатор. Для проведення випробування використовують ла-

тунне кільце висотою 5,0 мм із зовнішнім та внутрішнім діаметрами 25,0 та 20,0 мм відповідно, і фільтрувальний папір із вмістом золи 0,00012 м у фільтрі діаметром 70 мм.

На скляну плитку кладуть фільтрувальний папір і ставлять на нього латунне кільце, яке заповнюють герметиком. Виготовлений таким чином зразок витримують при температурі 100 ± 5 °С протягом 4 год. Результат вважають позитивним, якщо на фільтрі немає слідів пластифікатора поза зовнішнім діаметром кільця.

Руйнівну напругу при розтягу, відносно подовження при максимальному навантаженні і характер руйнування визначають відповідно до ГОСТ 25945.

Випробування проводять на розривній машині з кінематичною схемою навантаження, що забезпечує вимір навантаження з погрішністю не більше 1,0 %, швидкість руху рухомого захоплювача $10,0 \pm 0,5$ мм/хв, запис діаграми «навантаження-деформація» (рис. 4.19) у масштабі 1:1, 5:1, 10:1.

Допускається застосування розривної машини із цифровою шкалою. Машина повинна бути оснащена захоплювачами для зразків, причому допускається зміна конструкції захоплювача відповідно до типу розривної машини.

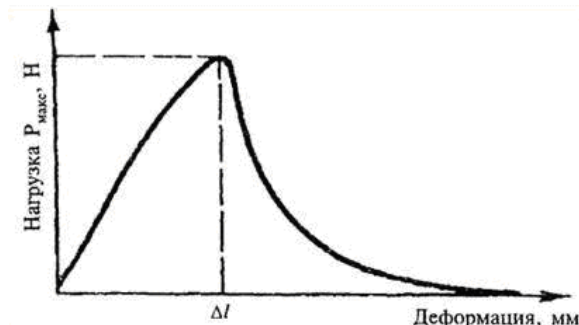


Рисунок 4.19 – Діаграма «навантаження-деформація»

Пробі герметика надають форму валика діаметром 30–35 мм і довжиною не менше 50 мм, поміщають на середину підложки й обжимають із двох боків обмежувальними планками. Використовують підложки у вигляді призми довжиною й шириною $50 + 2$ мм і товщиною, що забезпечує збереження форми підложок у процесі виготовлення й випробування зразка. Маса однієї підложки не повинна перевищувати 170 г. Щоб уникнути прилипання герметика до планок, вони повинні бути з боку, пов'язаного з герметиком, змазані індустриальним маслом і присипані наповнювачем, застосованим для виготовлення герметика. Зверху пробу притискають другою підложкою для надання їй форми прямокутного паралелепіпеда з розміром поперечного перерізу $[(30 \times 20) \pm 2]$ мм і

довжиною, що дорівнює довжині підложки. Надлишок герметика видаляють ножом зі сторін, не обмежених планками.

Вимірюють ширину й довжину зразка, відстань між підложками h і розраховують площу поперечного перерізу зразка S . Підготовлені зразки повинні бути витримані перед випробуванням на повітрі при температурі 23 ± 5 °C протягом не менш 3 год.

Видаляють обмежувальні планки й поміщають зразки в захоплювач розривної машини. Час від моменту видалення планок до початку випробування має бути не більше 30 с. Установлюють задану швидкість руху рухомого захоплювача і виконують випробування зразків до їхнього руйнування. При цьому роблять запис діаграми «навантаження-деформація» або знімають дані за цифровою шкалою машини.

Руйнуванням зразка вважають розрив герметика (когезійне руйнування) або відрив матеріалу від підложки (адгезійне руйнування).

Максимальне навантаження при розтягу P и подовження зразка Δl герметика при максимальному навантаженні визначають за діаграмою «навантаження-деформація» або за цифровою шкалою машини.

Для визначення характеру руйнування зразка обидві підложки звільняють від захоплювач, зрізують основну масу герметика змоченим водою ножом так, щоб на поверхні підложки залишився шар матеріалу товщиною не більше 1,5 мм.

На місце відриву герметика від поверхні підложки накладають трафарет таким чином, щоб кількість кліток, під якими відсутній герметик, була мінімальною.

Трафарет повинен бути виготовлений із прозорого органічного або віконного скла. Товщина скла повинна бути 1–2 мм. Довжина трафарету – 48 ± 2 мм, ширина – 28 ± 2 мм. Розмітку сітки на склі роблять механічним або хімічним (травлення) способом.

Підраховують площу відрива за кількістю кліток, під якими відсутній герметик.

Руйнівне напруження при розтягу R_p визначають за формулою, МПа:

$$R_p = \frac{P}{S} \cdot 10^{-6},$$

де P – максимальне навантаження при розтягу, Н; S – площа поперечного перерізу зразка, м².

Відносне подовження при максимальному навантаженні ε визначають за формулою, %:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100,$$

де h – відстань між підложками до випробування, мм; Δl – подовження зразка при максимальному навантаженні, мм.

Результат округляють до 1 %.

Характер руйнування вважають когезійним, якщо тільки на одному із трьох випробуваних зразків кількість клітинок, під якими хоча б частково відсутній герметик, менше або дорівнює 10. У всіх інших випадках характер руйнування вважають адгезійним.

Відносне подовження при мінімальній температурі експлуатації визначається відповідно до ГОСТ 25945.

Апаратне оформлення, підготовка зразків і проведення випробування аналогічно визначенню відносного подовження при максимальному навантаженні, за винятком того, що швидкість руху рухомого захоплювача розривної машини становить $10,0 \pm 0,5$ мм/хв, розривна машина обладнана криокамерою, що має забезпечувати підтримку заданої температури з погрешністю 1°C , а зразки повинні бути витримані в криокамері розривної машини не менше 1 год при відповідній температурі перед випробуванням на відносне подовження.

Відносне подовження при мінімальній температурі експлуатації ε обчислюють за формулою, %:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100,$$

Стійкість до циклічних деформацій визначають відповідно до ГОСТ 25945. Випробування проводять на утомлісній малоцикловій машині, забезпеченої індикатором годинного типу для встановлення амплітуди деформації, лічильником кількості циклів, пристроєм, що навантажує, і захоплювачем. Видаляють обмежувальні планки зі зразків, установлюють зразки в захоплювач пристрою, що навантажує, фіксують їх у цьому положенні притисними гвинтами і витримують протягом 600 ± 5 с. Включають машину, проводять 100 циклів стиснення-розтягання-стиску зразків на 2,00 мм і, не звіль-

няючи зразки із захоплювача, заміряють величину напливу герметизуючого матеріалу в міліметрах на бічну поверхню нижньої підложки, при цьому нульову оцінку лінійки сполучають із верхньою гранню нижньої підложки.

Рухому траверсу переміщують у вихідне (верхнє) положення, витримують 600 с, після чого зразки звільняють від захоплень машини і визначають площу відриву герметика від підложки. Для кожного зразка визначають площу відриву окремо на кожній підложці. Визначають характер руйнування зразків.

За результат випробування приймають площу відриву герметика від підложки й величину напливу матеріалу на підложку.

Адгезія герметиків залежно від типу підложки оцінюється за різними методами. Так, при дослідженні адгезії до металів і пластиків використовують методи, які застосовують для герметиків, що вулканізуються, і базуються на визначенні опору зсуву та відриву.

Для оцінки адгезії до бетону, скла, дерева, каменя використовують метод випробування на адгезиметрі АД-1, за допомогою якого визначають опір відриву, і датчик якого закладають у краплю герметика при її нанесенні.

Для оцінки адгезійних властивостей герметиків, які застосовуються для ущільнення будівельних стиків, використовують метод визначення когезії-адгезії на зразках, що імітують стик.

Визначення міцності кріплення до металів методами *відриву й зсуву адгезії-когезії у шві*, а також *відносного подовження при розриві на зразках-швах* виконують практично за тими ж методиками, що й для еластичних герметиків, за винятком деяких особливостей апаратного оформлення або зразків. Найбільш важливі особливості випробувань вищевказаних методів випробувань для герметиків, що не висихають, описані нижче.

Визначення *опору зсуву*. При випробуванні за цим методом на пластинки з металу або пластику розміром 25×110 (1–3) мм наносять шар герметика товщиною 0,8–1,0 мм і довжиною 75 або 40 мм. Пластинки накладають одну на одну вільними від герметика кінцями в різні боки, кладуть під прес і піджимають так, щоб товщина шару герметика між ними дорівнювала б 1,5 мм. Залишки герметика знімають з краю зразка ножем. Готові зразки витримують до випробування не менше 15 хв при 15–25 °С, після цього руйнують на розривній машині при швидкості руху нижнього затискача звичайно 100 мм/хв. Результати випробувань виражають у МПа, для чого нава-

нтаження, при якому пройшло руйнування зразка, ділять на площі, яку займає замазка на пластинці.

Визначення *опору відриву*. Для випробування герметиків за цим методом використовують “грибки” з діаметром диску $35,7 \pm 0,1$ або $25,0 \pm 0,1$ мм. Герметик наносять між двома дисками рівномірним шаром. Зразок обжимають до отримання рівномірної грудочки між дисками товщиною 2–3 мм. Залишки герметика знімають з крайок зразка ножом. Підготовлені зразки витримують до випробування не менше 15 хв при 15–25 °С, після чого випробовують на розривній машині при швидкості руху нижнього затискача, як правило, 100 мм/хв. Результат випробування також, як і при зсуві, розраховують у МПа. Швидкість руху нижнього затискача може складати 25, 50 і 100 мм/хв.

Визначення *адгезії-когезії у шві*. Як підложку використовують в основному бетон. Зразки готують таким чином. Герметик, підігрітий до 50–70 °С, наносять у вигляді валика посередині поверхні бетонної плитки розміром $50 \times 50 \times 25$ мм. Нанесений на плитку валик герметика обжимають з двох боків дерев’яними обмежувальними планками висотою 20 і довжиною 50 мм до розмірів валика в плані 30×50 мм. Для запобігання прилипання замазки до дерев’яних планок їх необхідно змастити мінеральною олією або присипати наповнювачем, який використовується для виготовлення герметика, з того боку, який примикає до герметика. Зверху валик притискають другою бетонною плиткою для надання йому форми прямокутного суцільного шва розміром $30 \times 50 \times 20$ мм. Залишки герметика, які виступили з торців зразка, видаляють шпателем або ножом. Підготовлений зразок витримують при температурі 20 ± 2 °С протягом 4 год, після чого видаляють обмежувальні планки, а зразок закріплюють у спеціальні металеві обойми. Після цього зразок підвішують за допомогою гачка верхньої металевої обойми до кронштейна лабораторного штатива або до іншої опори. До гачка нижньої металевої обойми докладають розраховане навантаження.

Напруга у випробуваному шві визначеної величини (як правило, 0,007 МПа) утворює розтягуюче зусилля в 1050 гс, яке складається з маси розрахованого вантажу, нижньої бетонної плитки і нижньої металевої обойми з пристосуванням для кріплення вантажу, рівнодіюча яких має співпадати з вертикальною віссю симетрії зразка. Зразок повинен витримувати це зусилля не менше 60 с і мати при подальшій витримці когезійне руйнування шва, тобто розрив повинен проходити по тілу шва.

Для визначення когезії-адгезії та відносного подовження зразки для випробування, підготовлені названим вище способом, можна також закріпити в захоплювач динамометр, а потім розірвати при швидкості переміщення затискача-захвата 10 мм/хв. При цьому встановлюється вид руйнування (за шаром герметика або за відшаруванням герметика від основи), а також фіксується максимальне подовження герметика в момент розриву.

У будівельній техніці, де застосування герметиків невисихаючого типу найбільш розповсюджене, крім цих експрес-методів контролю якості герметиків використовуються ще й так звані атестаційні методи випробувань, результати яких є основним критерієм придатності нових герметиків для будівництва. До таких методів оцінки відносяться визначення повітропроникності шва, стійкості до старіння, вилуження лугів, утворення усадкових тріщин та ін.

Стійкість герметиків до старіння визначається прискореними методами і має декілька етапів, які відрізняються один від одного кількістю циклів штучного старіння (10, 50, 100 і 200). Випробування герметиків протягом 10 циклів проводиться з метою попереднього встановлення зміни міцнісних (деформаційних) властивостей герметика. Випробування герметиків за 50 циклів дає можливість відібрати ті матеріали, які можуть надійно експлуатуватися в континентальному кліматі протягом п'яти-шести років, а за 100 циклів – протягом десяти й більше років. Для морського та високогірного клімату цей термін зменшується орієнтовно на 20 %. Випробування герметиків протягом 200 циклів проводяться при атестації нових матеріалів. Кожен цикл випробування продовжується 48 год і складається з таких етапів:

- Ультрафіолетового опромінювання лампою в 200 Вт на відстанні 20 см від зразка до джерела опромінювання протягом 2 год;
- Дощування при кімнатній температурі протягом 2 год;
- Вплив температури $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ протягом 6 год;
- Кондиціювання на повітрі при кімнатній температурі протягом 16 год.

Після витримки зразків при встановленій кількості циклів проводять випробування за одним з трьох режимів, визначаючи криву деформація-напруга зі швидкістю навантаження 10 мм/хв.

У результаті випробувань герметик не повинен мати на поверхні тріщин та рисок і відставати від бетонної підложки.

Оцінка *повітропроникнення шва* полягає в кількісному визначенні зростання повітропроникності моделі шва залежно від утомленості герметиків, що викликана багатократним знакоперемінним навантаженням (тобто стискуванням і розтягуванням).

Схема установки для визначення повітропроникності герметиків наведена на рис. 4.20. Установка складається з комплекту приладів, що забезпечують багаторазове розтягання-стиск шва з амплітудою деформації 10, - 15, 20, 25 і 30 % і з максимальною швидкістю навантаження 5–6 мм/год, і що фіксують число циклів навантаження й забезпечують безперервний вимір повітропроникності кожного зразка при одночасному випробуванні не менш 3 зразків.

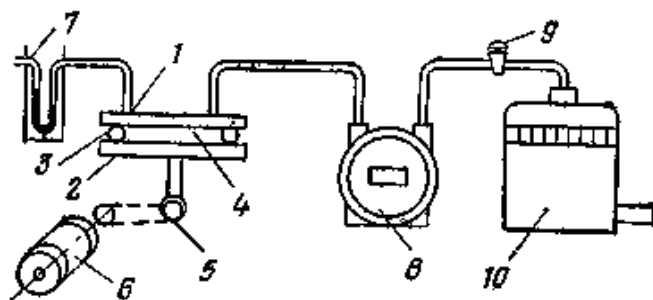


Рисунок 4.20 – Схема установки для визначення повітропроникності герметиків:

- 1 – нерухома плита; 2 – рухома плита; 3 – герметик; 4 – замкнута порожнина;
- 5 – привід з кулачковим механізмом; 6 – електродвигун постійного струму;
- 7 – мікроманомітр; 8 – газовий лічильник; 9 – повітряний кран; 10 – пілосос

У процесі циклічних випробувань у замкнуту порожнину, обмежену герметиком, подається повітря під тиском 390 Па, що відповідає напору вітру в 6 балів, тобто сильному вітру зі швидкістю 10,8–13,8 м/с (величина надлишкового тиску може бути прийнята іншою залежно від розрахункових значень швидкості вітру в різних кліматичних районах). Показником випробування є число циклів до руйнування зразка, тобто до того моменту, коли повітропроникність моделі шва перевищить допустиму величину.

Визначення коефіцієнту фільтрації повітря крізь модель шва I (дм³/год, пог.м, Па) розраховується за формулою:

$$I = \frac{Q}{\tau \cdot l \cdot p},$$

де Q – кількість повітря, яку пройшло крізь зразок, дм^3 ; τ – термін, год; l – довжина (периметр шва), пог. м; p – надмірний тиск повітря, Па.

Стійкість герметиків до вилуження лугів визначають для того, щоб визначити, чи втрачає герметик адгезію у випадку його нанесення на підложку, яка має лужну реакцію при зволоженні водою. При цьому відмічається також, чи змінюється колір герметика, чи не виділяються з його складу олія та інші речовини.

Визначення *утворення усадкових тріщин* дозволяє встановити максимальну ширину стику (шва) і глибину його заповнення, при якій на випробуваному герметикі не утворюються усадкові тріщини.

Для випробування в цьому випадку використовуються призматичні бетонні зразки, що мають на одному боці поглиблення, які розрізняються формою та розмірами, куди закладається герметик. Після витримки зразків протягом визначеного часу (7 діб при кімнатній температурі) проводять візуальний огляд стану зразків (визначають місця з'явлення і величини тріщин). Потім огляд проводять через кожні 3 дні, якщо вигляд тріщин не змінюється між двома строками візуального контролю, то заміряється відстань між кінцями утвореної тріщини і кромкою бетонного зразка з боку найменшої глибини поглиблення.

Методи випробування герметиків за кордоном підрозділяються на дві групи: *експрес-методи*, призначені для поточного контролю й попередньої оцінки властивостей нових герметиків, і *атестаційні методи*, що є основною оцінкою придатності нових герметиків для будівництва. Експрес-методи становлять невід'ємну частину атестаційних методів. Ці випробування включають визначення властивостей самих герметиків і визначення властивостей герметиків у модельному шві. При випробуванні герметиків визначають їхній зовнішній вигляд, консистенцію, життєздатність, щільність, втрати маси, міцність при розтягуванні. Випробування герметиків у модельному шві включають визначення когезії й адгезії, відносного подовження, набрякання.

До *атестаційних методів* випробування належать методи визначення міграції пластифікатора з герметика, стійкості до старіння, повітропроникності шва й деякі інші.

За рубежом для оцінки кінцевого стану герметиків, що вулканізуються, також застосовують ті ж методи випробувань, що для гум і клеїв. Для оцінки ж властивостей, що характеризують поведінку герметиків у процесі вулканізації, пропонується ряд методів, розроблених спеціально для герметиків. Це – методи оцінки життєздатності, липкості, плинності, тривалості вулканізації.

Для визначення *липкості* крім суб'єктивного методу оцінки за допомогою скляної палички, описаний метод, при якому герметик вважається нелипким, якщо плівку поліетилену, притиснуту до його поверхні під певним тиском, можна відшарувати через хвилину так, щоб на ній не залишилося сліду від герметика.

При визначенні *плинності* вимірюється відстань, яка пройдена певною кількістю герметика за 30 с при нанесенні його на стандартну площадку на вертикальній поверхні.

Найцікавішим серед застосовуваних за *рубежем* методів оцінки технологічних властивостей герметиків, що вулканізуються, є метод визначення *життєздатності* герметиків, якій полягає у встановленні часу, що проходить із моменту видавлювання порції герметика з апарата в певних умовах, до моменту видавлювання в таких же умовах порції герметика, маса якої на 60 % менше маси первісної порції. Схема апарата подана на рис. 4.21.

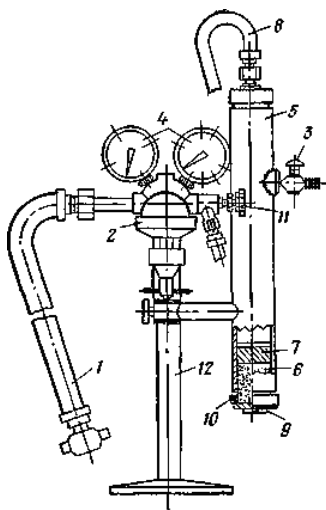


Рисунок 4.21 – Схема апарата для визначення життєздатності герметиків:
1 – гумовий шланг; 2, 3 – клапани; 4 – манометр; 5 – циліндр, що вирівнює;
6 – посудина для герметика; 7 – поршень; 8 – повітрявід низького тиску;
9 – сопло; 10 – кришка; 11 – редукційний клапан; 12 – штатив

Заданими умовами випробування є: час після готування герметика 5 хв; температура 20 ± 2 °C; час видавлювання 20 с; діаметр отвору сопла 3 мм; періодичність випробувань 30 хв; кількість паралельних випробувань 3; припустиме відхилення по масі; між паралельними порціями не більше 20 %; точність зважування 0,01 г.

Цей метод, на відміну від інших методів, оцінки життєздатності найбільш об'єктивний і надійний. Варто відзначити, що найпоширеніші зарубіжні методи оцінки *працездатності* герметизуючих матеріалів (ІСО 11600, ДИН 18540, 52455, АСТМС 719) здебільше засновані на емпіричних даних результатів багаторічних спостережень за поведінкою конкретних видів герметизуючих матеріалів в експлуатаційних умовах. Вони містять комплекс впливів, не пов'язаних з певною тривалістю дії експлуатаційних факторів протягом року, із кліматичним районом, що не дає можливості одержання кількісної оцінки терміну служби досліджуваних матеріалів, вираженої в роках.

Так, європейський стандарт ІСО 11600 1993 (Е)-05-15 «Будівництво будинків. Герметики. Класифікація й вимоги» передбачає набір вимог і методів, кожен з яких служить для визначення властивості, що відображує стійкість до якого-небудь впливу.

Визначення характеристик при *розтягуванні* (ISO 8339 Building construction – Sealants – Determination of tensile properties (Extension to break)). Ціль випробувань – одержати дані про напругу герметика в момент 100-% поперечного розтягування у два рази, а також про значення його міцності й величину деформації, при якій зразок руйнується. Границею, що розділяє низько- і високомодульні матеріали, прийнято вважати величину 0,4 МПа при кімнатних температурах і 0,6 МПа – при низьких.

Визначення *адгезійно-когезійних* властивостей при різних температурах (ISO 9047 Building construction – Jointing products – Determination of adhesion/cohesion properties of sealants at variable temperatures).

Метою метода є з'ясування припустимої деформації шва, при якій можливі в реальних умовах коливання температури не викликають його руйнування. Випробування полягають у проведенні серії з десяти циклів впливу знакозмінних температур на зразки, що перебувають в обтиснутому або розтягнутому стані. Кожен цикл містить у собі стиск шва на задану дефор-

мацію й витримку в такому стані при температурі 70 °С, потім потрібне охолодження до –20 °С з наступним розтягуванням на ту ж деформацію й витримку при цій температурі 24 год.

За класифікацією ISO 9047 усі герметики поділяються на 4 класи: cl 25, cl 20, cl 12,5 і cl 7,5. Цифри 25, 20, 12,5 і 7,5 означають величину деформації у відсотках, при якій ще спостерігалось успішне проходження описаної вище послідовності температурних і механічних впливів.

Визначення *адгезійно-когезійних властивостей в умовах тривалого розтягання після занурення у воду* (ISO 10590 Building construction - Sealants - Determination of tensile properties of sealants at maintained extension after immersion in water).

Метою випробувань є визначення здатності герметика зберігати адгезійно-когезійні властивості в умовах перебування у воді. У ході випробувань зразок шва із двох опор, скріплених герметиком, занурюють у дистильовану воду на чотири доби, а потім, якщо вдасться, розтягують в 1,6 і 2 рази і фіксують на 24 години (при температурі +23 °С). Для одержання інформації про ступінь зробленого впливу паралельно з екземплярами, витриманими у воді, випробуванню піддають контрольні зразки. Герметик вважається таким, що витримав випробування, якщо після закінчення 24 год зберігається суцільність шва і не відбувається відшарування від поверхонь, що контактують, за отриманими даними можна судити про придатність герметика до певної галузі застосування (герметизація поверхонь із певних матеріалів).

Визначення *зміни маси й об'єму* (ISO 10563 Building construction – Sealants – Determination of change in mass and volume).

Випробування дозволяє чітко ранжувати герметики за ступенем пластифікації, тому що основна причина втрати у герметиків маси й об'єму - зникнення й міграція органічних пластифікаторів.

Усадка вимірюється на металевих кільцях, заповнених врівень герметиком. Для обчислення зміни маси зразки зважують відразу після виготовлення й через 28 днів. Щоб одержати інформацію про зміну їхнього об'єму, зважування проводиться із зануренням кілець у воду. По стандарту ISO 11600 матеріали, що використовуються для стиків, що значно розкриваються, (деформації 20 або 25 %), повинні мати об'ємну усадку в межах

10 %. У той же час герметики для малорухомих сполук (деформації не більше 12,5 %) можуть втрачати до чверті свого об'єму.

Визначення *пружного відновлення* (ISO7389 Building construction – Jointing products – Determination of elastic recovery).

Випробування дозволяє оцінити ступінь опору розтяжному зусиллю герметика. У ході експерименту зразки на алюмінієвих підложках розтягують на 25 % і за допомогою підкладок фіксують у такому стані на 24 год. Потім підложки видаляють, а деформований зразок ставлять на скло, присипає тальком, і через годину вимірюють ширину деформованого шва. Як матеріали, що контактують, використовують дерево, бетон, алюміній (дюраль) і полівінілхлорид. Кожний зразок герметика випробується двічі: при температурі +23 і при –20 °С.

Визначення *адгезійно-когезійних властивостей після витримки при нагріванні, у воді й штучному освітленні через скло* (ISO 11431 Determination of adhesion/cohesion properties of sealants after exposure to heat, water and artificial light through glass).

Мета випробувань – визначення здатності герметика зберігати адгезійно-когезійні властивості в умовах спільного впливу штучного освітлення, вологості й температури. Зразки у вигляді двох опор, з'єднаних герметиком, піддають спільному впливу штучного світла, вологості й підвищеної температури в заданих параметрах. Після цього зразки піддають розтягуванню протягом заданого часу, відзначаючи які-небудь порушення в адгезійно-когезійних властивостях.

Зазначені методи служать для проведення випробувань різних видів герметиків з метою оцінки відповідності їхньому призначенню й для порівняльного тестування експлуатаційної стійкості цих матеріалів.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. На які дві групи розподіляють існуючі методи випробування герметиків?
2. В чому різниця методики визначення в'язкості в залежності від агрегатного стану герметика?
3. Дайте стислу характеристику методів випробування показників складу (зовнішній вигляд, однорідність, концентрація) та технологічності (в'язкість та життєздатність, липкість) герметиків, що вулканизуються та висихають.
4. Які міцнісні показники визначають для герметиків, що вулканизуються та висихають?
5. В чому сутність методу випробування герметиків на морозостійкість?
6. Дайте стислу характеристику методів випробування показників складу (зовнішній вигляд, однорідність, концентрація) та технологічності (в'язкість та життєздатність, липкість) герметиків, що не висихають?
7. Міцність на які різні механічні дії визначають при дослідженні герметиків, що не висихають?
8. За якими показниками оцінюють адгезію герметиків, що не висихають?
9. Дайте стислу характеристику атестаційних методів випробувань придатності нових герметиків для будівництва.
10. На які основні групи розподіляють методи випробування герметиків за кордоном?
11. Дайте стислу характеристику методів випробувань герметиків за кордоном.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гурова Т.А. Технический контроль производства пластмасс и изделий из них / Т.А. Гурова. – М. : Высшая школа, 1991. – 255 с.
2. Басов Н.И. Контроль качества полимерных материалов / Н.И. Басов, В.А. Любартович, С.А. Любартович. – Л. : Химия, 1990.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров : в 2-х частях : пер. с англ. – М. : Мир, 1983. – ч.1. 384с., ч.2 480 с.
4. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Калинина., Моторина Н.И. и др. – М. : Химия, 1984. – 296 с.
5. Богданов В.В. Методы исследования технологических свойств пластмасс / В.В. Богданов. – Л. : Изд-во университета, 1978.
6. Технические свойства полимерных материалов : Учеб.-справ. пособ. / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб. : Профессия, 2005. – 248 с.
7. Справочник по литьевым термопластическим материалам. Свойства, примеры применения, переработка, торговые марки, изготовители. Справочник на CD, версия 1.3. Инженерная фирма АБ Универсал. Составители И.А. Барвинский, И.Е. Барвинская. – 2004.
8. Промышленные термопласты : справочник / Макаров В.Г., Копте-нармусов В.Б. – М. : АНО Изд-во Химия, Изд-во «Колос С», 2003. – 280 с.
9. Производство изделий из полимерных материалов : учеб. пособие / Крыжановский В.К., Кербер В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. – СПб. : Профессия, 2004. – 464 с.
10. Григорьев А.П., Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
11. Бергштейн Л.А. Лабораторный практикум по технологии резин / Л.А. Бергштейн. – Л. : Химия, 1989. – 248 с.
12. Малишев А.И. Анализ резин / А.И. Малишев, А.С. Помогайбо. – М. : Химия, 1977. – с.
13. Аввакумова Н.И. Практикум по химии и физике полимеров / Н.И. Аввакумова. – М. : Химия, 1990. – 304 с.
14. Калинина Л.С. Качественный анализ полимеров. М. : Химия, – 248 с.
15. Анализ полимеризационных пластмасс / Г.С. Попова, В.П. Будтов, В.М. Рябикова, Г.В. Худобина. – Л. : Химия, 1988. – 304 с.
16. Хаслам Д., Виллис Г.А. Идентификация и анализ полимеров : пер. с англ. / под ред. А.Я. Лазариса. – М. : Химия, 1988. – 304 с.

17. Павлова С.А., Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений / С.А. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.И. Толчинский. – М. : Химия, 1983, – 120 с.
18. Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л. : Химия, 1986. – 248 с.
19. Березкин В.Г. Газовая хроматография в химии полимеров / В.Г. Березкин, В.Р. Алишоев, И.Б. Немировский. – М. : Наука, 1972. – с. 253-283.
20. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров / А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1976, – 128 с.
21. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования : учеб. пособ. / Ю.Н. Анисимов, В.И. Галибец, П.А. Иванченко и др. Одесский гос. университет. – Киев : Вища школа, 1987. – 160 с.
22. Руководство к практическим работам по химии полимеров : учеб. пособ. / под ред В.С. Иванова. – Л. : Изд-во Ленингр. Ун-та. 1982. – 176 с.
23. Кардашов Д.А., Полимерные клеи. Создание и применение / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова – М.: Химия, 1983. – 256 с.
24. Клеи, адгезия, технология склеивания / пер. с англ. под. ред. Г.В. Комарова – СПб.: Профессия, 2007. – 376 с.
25. Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения / пер. с франц. под ред. Г.В. Малышева. – М.: Техносфера, 2007. – с.
26. Кардашов Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов. –. 3-е изд, испр. и доп. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
27. Клеи и герметики / под ред. Кардашова Д.А. – М. : Химия, 1978. – 200 с.
28. Герметизация полимерными материалами в радиоэлектронике. – М. : Энергия, 1974. с.
29. Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики / В.М. Хрулев – М. : Высшая школа, 1970. – 368 с.
30. Справочник по клеям / Л.Х. Айрапетян, В.Д. Заика, Л.Д. Елецкая, Л.А. Яншина. –Л. : Химия, 1980. – 304 с.
31. Сборник технических условий на клеящие материалы. – Л. : Химия, 1975. – 464 с.

Навчальне видання

ПІДГОРНА Лідія Пилипівна
ЧЕРКАШИНА Ганна Миколаївна
ЛЕБЕДЄВ Володимир Володимирович

**ТЕОРІЯ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ВИПРОБУВАННЯ
ПЛАСТМАС, КЛЕЇВ ТА ГЕРМЕТИКІВ**

Навчальний посібник

Роботу до видання рекомендувала *Н.М. Самойленко*
Редактор *М.П. Єфремова*

План 2015р., поз. 18/

Підп. до друку _____.15. Формат 60 × 84 1/16. Папір офсетний.
Друк – RISO. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 17,25.
Обл.-вид. арк. 7,0. Наклад 100 прим. Зам. № _____. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ „ХП”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2004 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Друкарня НТУ „ХП” 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.